Enzyklopädie der technischen Chemie

Unter Mitwirkung von Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. Fritz Ullmann

Genf

Zweite, völlig neubearbeitete Auflage

Sechster Band

Gold   Kühler

Mit 323 Textbildern

Urban & Schwarzenberg

Berlin N24 Friedrichstraße 105 B

1930

Wien I Mahlerstraße 4

Druck: Christoph Reisser's Söhne, Wien V.

Zusammenfassende Übersicht

der im sechsten Bande der „Enzyklopädie der technischen Chemie“ (zweite Auflage) enthaltenen umfangreicheren Abhandlungen mit ihren Verfassern.

Gold ✦ Dr.-Ing. *K. Nugel*, Verbandsleiter, Berlin.
Goldverbindungen ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.
Graphische Farben ✦ Direktor Dr. *R. Rübencamp*, Dresden.
Guajacol - Guanidin ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.
Gummiarten ✦ Dr. *O. Rammstedt*, Chemnitz.
Gynocardiaöl ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Hafnium ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.
Hahnmesser ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.
Hanf ✦ Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz.
Harnstoff ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.
Harzindustrie ✦ Dr. *Hans Wolff*, Berlin.
Harzsäuren ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.
Hektograph ✦ Reg.-Rat Prof. Dr. *A. Albert*, Wien.
Heptin - Heptylverbindungen - Hexamethylentetramin - Hexeton - Hexylalkohole ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.
Holz ✦ Prof. Dr. *C. G. Schwalbe*, Eberswalde.
Holzkonservierung ✦ Dr. *F. Peters*, Berlin.
Holzstoff ✦ Prof. Dr. *C. G. Schwalbe*, Eberswalde.
Holzverkohlung ✦ Prof. Dr. *P. Klason*, Stockholm.
Holzzellstoffe ✦ Prof. Dr. *C. G. Schwalbe*, Eberswalde.
Huminsäuren - Hydrazin - Hydrochinon - Hydrosulfit - Hydroxylamin ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Ichthyol ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.
Imprägnieren von Geweben ✦ Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz.
Inden - Indigo, künstlicher - Indigo, natürlicher ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.
Indigoide Farbstoffe ✦ Dr. *A. Krebser*, Basel.
Indol - Inulin - Iridium - Isatin - Isochinolin ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.
Isolierung ✦ Dipl.-Ing. Dr.-Ing. *M. Krause*, Berlin.
Isovaleriansäure ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.

Jod - Jodoform - Jodverbindungen ✦ Dr. *G. Cohn*, Berlin.
Jute ✦ Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz.

Kaffee ✦ Direktor Dr. *R. Kißling*, Bremen.
Kakao und Kakaoerzeugnisse ✦ Dr. *H. Fincke*, Köln.
Kaliindustrie ✦ Dr. *K. Kubierschky*, Eisenach.
Kaliumhydroxyd ✦ Prof. Dr. *J. Billiter*, Wien.
Kalium ✦ Geh. Reg.-Rat Dr. *F. Regelsberger*, Nürnberg.
Kaltasphalt ✦ Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. *E. Graefe*, Dresden.
Kälteerzeugung und Kälteverwendung ✦ Dipl.-Ing. Dr.-Ing. *M. Krause*, Berlin.
Kampfstoffe, chemische ✦ Prof. Dr. *Julius Meyer*, Breslau.
Kapok ✦ Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz.
Katalyse ✦ Dr. *W. Frankenburger* und Dr. *F. Dürr*, Ludwigshafen.
Kautschuk ✦ Prof. Dr. *E. A. Hauser*, Frankfurt a. M.
Regenerieren von Kautschuck ✦ Direktor Dr. *P. Alexander*, Berlin.
Kautschuke, künstliche ✦ Dr. *H. Schönfeld*, Berlin.

Außerdem enthält der Band noch — neben den Hinweisen auf andere Stichworte — eine Reihe von kleineren Beiträgen; solche allgemein physikalischen Inhaltes sind von Prof. Dr. *K. Arndt*, Berlin, die Arzneimittel von Dr. *M. Dohrn*, Berlin, alle Farbstoffe von Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz, die Legierungen von Direktor Prof. Dr.-Ing. *F. H. Schulz*, Dortmund, verfaßt.

G

(Fortsetzung)

Gold, *Au,* Atomgewicht 197,2, ist das einzige Metall, welches in festem Zustande eine gelbe Farbe hat. Diese wird durch Verunreinigungen erheblich verändert, z. B. durch geringe Mengen Silber heller, durch Kupfer dunkler. In feinverteilter Form nimmt Gold verschiedene Farben an, z. B. dunkelviolett und rot bis schwarz. Sehr dünne Goldplättchen sind durchscheinend und sehen bei durchfallendem Licht grün, bei reflektierendem Licht gelb aus. Geschmolzenes Gold hat eine grüne Farbe. Von allen Metallen hat Gold die größte Dehnbarkeit. Es kann zu Blättchen von $^1/_{12000}\,mm$ Dicke ausgewalzt werden. $1\,g$ Gold läßt sich zu einem Draht von $166\,m$ Länge ziehen. Es ist weicher als Silber und härter als Zinn. Durch die Anwesenheit von geringen Spuren anderer Elemente, insbesondere von Wismut, Tellur, Blei u. s. w., wird die Dehnbarkeit des Metalls bedeutend verringert und seine Härte erhöht. Gold mit 2% Wismut kann mit den Fingern zerbröckelt werden. Das *spez. Gew.* gefällten Goldes schwankt je nach dem Fällungsmittel zwischen 19,49 (Oxalsäure) und 19,55–20,72 (Eisenvitriol), beträgt im gegossenen Zustande 19,29–19,37 und kann durch Kompression auf über 19,48 erhöht werden. Gold schmilzt bei 1063° (E. WARBURG, *B.* **49**, 476 [1916]). Die elektrische Leitfähigkeit beträgt 67,4 und die thermische Leitfähigkeit 69,4 in bezug auf Silber = 100. Der Siedepunkt von reinem Gold liegt bei etwa 2600°. Daß es trotzdem auch bei relativ niedriger Temperatur flüchtig ist, zeigt die bekannte Tatsache, daß es bei Erhitzung vor dem Lötrohr auf Kohle sich verflüchtigt, zumal bei Gegenwart anderer Metalle. So fand NEVILLE, daß eine Legierung von 100 Tl. Gold und 12 Tl. Kupfer bei 6stündiger Erhitzung auf Schmelztemperatur 0,234% und bei der höchsten, im Muffelofen erreichbaren Temperatur 0,8% des Goldgehalts verlor. Mit steigendem Kupfergehalt nimmt die Flüchtigkeit des Goldes zu. Die anderen Metalle haben eine geringere Einwirkung als Kupfer auf die Verflüchtigung des Goldes. Es krystallisiert im regulären System und kommt in der Natur häufig in Form von Würfeln, Oktaedern, Rhomben, Dodekaedern vor.

Gold ist in Königswasser oder in anderen Mischungen, welche nascierendes Chlor entwickeln, leicht löslich. Ferner löst es sich auch in Chlor und Brom enthaltenden Flüssigkeiten auf, jedoch langsamer als in Königswasser. Jod löst nur im nascierenden Zustande Gold auf. Von starker Schwefelsäure wird das Metall nicht aufgelöst, wohl aber, wenn man ihr ein wenig Salpetersäure zusetzt. Alkalisulfide greifen Gold langsam in der Kälte, schneller in der Wärme an, was aber von DITTE bezweifelt wird. Schließlich wird Gold auch in Lösungen von einfachen Cyaniden und gewissen Doppelcyaniden, wie Sulfocyaniden und Ferrocyaniden, aufgelöst. Mit fast allen anderen Metallen geht Gold Legierungen ein.

Geschichtliches. Mit größter Wahrscheinlichkeit kann man annehmen, daß das Gold das erste Metall war, welches dem Menschen bekannt geworden ist. Die prachtvolle Farbe, der hohe Glanz, die Unzerstörbarkeit des Goldes zogen am frühesten die Aufmerksamkeit auf dieses Metall, und es unterliegt keinem Zweifel, daß es schon in vorgeschichtlicher Zeit bekannt war. In den Gesetzbüchern des MENES, welcher 3600 v. Chr. in Ägypten herrschte, d. h. ungefähr 2000 Jahre vor dem Zeitalter des MOSES, wurde bereits das Wertverhältnis zwischen Gold und Silber erwähnt, indem 1 Tl. Gold dem Wert von $2^1/_2$ Tl. Silber gleichgestellt wurde. Auch in der Bibel, in den

Büchern des Moses und der Könige, wird des Goldes mehrfach Erwähnung getan, und Salomon häufte große Mengen Gold an, die seine Schiffe aus Ophir nach Jerusalem brachten und die unter Salomons Nachfolger an Sisak von Ägypten fielen. Die Quelle von Salomons Goldreichtum scheint nicht, wie früher angenommen, Südostafrika, sondern das Maschonaland zwischen Zambesi und Limpopo gewesen zu sein.

Eine sehr anschauliche Schilderung über den Betrieb eines altägyptischen Goldbergwerks findet sich bei Agatharchides von Knidos in seinem „Periplus maris rubri“ (um 130 v. Chr.). Nach dieser Beschreibung wurde das Gold „aus Adern eines weißen Marmors (Quarz) gewonnen, welche einem schwarzen Gestein aufsitzen“. Kriegs- und Strafgefangene werden in die Goldbergwerke geschickt und brennen das harte goldhaltige Gestein in einem starken Feuer aus („Feuersetzen“). Der mürbe gemachte Stein wird herausgehauen, u. zw. in Richtung der Ader, in steinernen Mörsern mit eisernen Stempeln zu Erbsengröße zerstampft und in Mühlen zu Mehl gemahlen. Der zermahlene Goldsand wird auf geneigten Holztafeln mit Wasser verwaschen und mit Schwämmchen behandelt, an welchen die feinsten Goldblätter hängen bleiben. Der angereicherte Sand wird mit Blei in Schmelztiegeln eingeschmolzen, das erhaltene Gold mit Blei, Kochsalz und Spreu vermengt und 5 Tage lang einer scharfen Glut ausgesetzt, wobei Blei und Chlorsilber sich verflüchtigen oder in die Tiegelwand gehen, während das reine Gold im Tiegel zurückbleibt. In Mesopotamien, in den Euphrat- und Tigrisländern waren Gold und Silber längst bekannt; denn das babylonische Münzsystem war um 1800 v. Chr. überall eingeführt. In den wiederaufgefundenen Resten der Stadt Ur (2300 v. Chr. erbaut) fanden sich auch Goldschmucksachen. Das Gold stammte aus Äthiopien und Indien. Über einen ungeheuren, aus Tributen stammenden Goldreichtum verfügten die assyrischen Könige. Ungeheure Mengen von Gold erbeutete Cyrus bei der Einnahme Babylons 538 v. Chr. und von Krösus von Lydien 546 v. Chr. Cyrus' Nachfolger Kambyses erbeutete das Gold der Pharaonen, und dessen Nachfolger Darius Hystaspes vergrößerte den Goldschatz durch Goldtribute der indischen Grenzvölker. Der größte Teil davon fiel Alexander dem Groszen 331 v. Chr. in die Hände, nach dessen Tode die Goldmassen nach allen Seiten zerflossen, um sich in Rom schließlich wieder zu vereinigen. Die Verwendung des Goldes bei den Griechen zur Zeit des Trojanischen Krieges (1280–1270 v. Chr.) ist uns durch Homer bekannt geworden. Die Griechen erhielten das Gold von den Phöniziern, welche bedeutende Goldbergwerke am Pangaos in Thrazien und zu Thasos in Bithynien betrieben. Die Römer waren anfänglich sehr arm an Gold; später erbeuteten sie große Goldmengen durch die Eroberung Spaniens nach der Niederwerfung von Karthago und durch die Besiegung des Mithridates von Pontus und die Eroberung Vorderasiens. Nach Plinius war Asturien sehr goldreich. Nach seiner Beschreibung wurde in Spanien bereits ein großartiger Goldbergbaubetrieb ausgeführt und das Gold aus dem Gestein durch Verwaschen gewonnen. Bei diesem Goldbergbau der Römer wurden nach Sowerby 60 000 Sklaven beschäftigt. Zu Neros Zeiten hat das jetzt so metallarme Dalmatien Gold geliefert. Auch Gallien soll sehr goldreich gewesen sein, und in dem eigentlichen Keltenland im ganzen Gebiet des Rheins ist bis auf Cäsar, wie Mommsen berichtet, Gold in großer Menge gewonnen worden. In Germanien hat man nach Tacitus kein Gold gefunden. Jedoch wurde in den österreichischen Alpen schon lange vor Tacitus von einem keltischen Stamm in dem heutigen Oberkärnten und Salzburg Gold gewonnen. Der Einbruch der Slaven führte eine Unterbrechung des Goldbergbaues in dieser Gegend auf 300 Jahre herbei. Dann wurde er wieder aufgenommen und erreichte im 15. und 16. Jahrhundert in Oberkärnten seine größte Blüte, bis er infolge der Vertreibung der protestantischen Bergleute, welche an der Augsburgischen Konfession festhielten, wieder in Verfall geriet. Jetzt sind die Gruben in den Hohen Tauern wieder schwach in Betrieb. Auch Böhmen, Mähren und Schlesien, welche jetzt gar kein Gold produzieren, haben vormals viel Gold geliefert. Auch im Thüringer Walde wurde auf Gold gebaut. Ferner wurde aus verschiedenen deutschen Flüssen, insbesondere aus dem Rhein, Gold gewaschen. In England wurde zu Agricolas Zeiten in Crawford und in Schottland unter Jakob IV. auf Gold gebaut. In Schweden wurde Gold 1581 zuerst erwähnt, aber nur in ganz geringen Mengen im 18. Jahrhundert gewonnen. Abgesehen von Rußland wird in Ungarn und Siebenbürgen das meiste Gold Europas gewonnen, wo schon zur Römerzeit die alten Dacier Goldbergbau trieben. In Rußland wurde nach Angabe Herodots im Ural und Altai zu alten Zeiten Gold gewaschen, aber erst 1745 wurde an der Pishma bei Ekaterinenburg der Abbau von Goldquarz begonnen. 1774 wurden im Ural, 1829 in Sibirien Goldseifen entdeckt, und heute ist Rußland einer der größten Goldproduzenten. Im Mittelalter galt Japan als reiches Goldland, welches das Ziel von Columbus bildete und dadurch zur Entdeckung Amerikas führte. Columbus fand bei seiner Landung auf Guanahani bei den Eingeborenen eine Menge Gold, und der Golddurst war es, der die Spanier zu weiteren Entdeckungen trieb. Sie fanden in Mexiko (1519) und Peru (1533) große Goldbergbaubetriebe vor. In Brasilien begann die Goldgewinnung zu Anfang des 17. Jahrhunderts in der Provinz Sao Paulo und in der Provinz Minas Geraes. Die Vereinigten Staaten traten in die Reihe der goldliefernden Länder erst nach der Entdeckung der Goldvorkommen in Californien ein (1848). 1849 führte die Entdeckung von Gold in Nevada zur Auffindung des berühmten Comstock Lode, der 1860–1875 für 330 000 000 M. Gold lieferte. Die anfänglich so vielversprechende Goldgewinnung in Alaska ist in den letzten Jahren ständig zurückgegangen; Canada weist dagegen jährlich steigende Goldausbeuten auf. In Australien trat die Goldgewinnung fast gleichzeitig mit der in Californien in Erscheinung, aber erst 1887 wurden abbauwürdige Seifen gefunden. In Südindien wurde zuerst 1880 Gold gefunden und seit dieser Zeit in wachsenden Mengen gewonnen. In Südafrika, dessen Goldproduktion jetzt an erster Stelle steht, wurde erst im Jahre 1884 Gold entdeckt, und 1885 wurde am Witwatersrand das erste „Reef“ aufgefunden. Im Gegensatz zu Südafrika hat Westafrika, u. zw. die Goldküste, schon im 15. Jahrhundert Gold geliefert.

Vorkommen. Das Gold kommt in der Natur entweder auf primärer oder sekundärer Lagerstätte vor. Im ersteren Falle bildet es Kontaktlagerstätten, Gänge

und Lager, im letzteren die sog. Seifen. Nach der Art des Auftretens des Goldes sind nach KRUSCH 4 Gruppen von Vorkommen zu unterscheiden.

Erste Gruppe: Gold, hauptsächlich an Schwefelkies, Arsenkies, Antimonglanz, Kupferkies u. s. w. gebunden, bei meist untergeordnetem Freigold (Kontaktlagerstätten, Gänge, Lager).

Zweite Gruppe: Gold, hauptsächlich an Tellur gebunden, mit untergeordnetem Freigold (Gänge).

Dritte Gruppe: Gold, an Selen gebunden, bei untergeordnetem Freigold (Gänge).

Vierte Gruppe: Gold nur als Freigold (Seifen).

Die auf den Golderzlagerstätten auftretenden Erze sind folgende:

Erze	Chemische Zusammensetzung	Härte	*Spez. Gew.*	Krystallsystem	Gehalt an Gold in Prozenten
Goldverdächtige Erze (verkiestes Gold), goldhaltiger Schwefelkies, Arsenkies, Antimonglanz, Kupferkies	verschieden				
Gold, gediegen . .	*Au*	2,5–3	16,87–19,09	reg.	40–99 (enthält in wechselnden Mengen Silber, Eisen, Kupfer, Wismut)
Kalaverit (helle Tellurerze)	$(Au, Ag)Te_2$	2,5	9,0	asym.	39,5 *Au* (3,1 *Ag*)
Sylvanit (helle Tellurerze)	$(Au, Ag)Te_4$	2,5	7,9–8,3	monosym.	24,2 *Au* (13,3 *Ag*)
Krennerit (helle Tellurerze)	$(Au, Ag)Te_2$	2	8,35	rhombisch	39,5 *Au* (3,1 *Ag*)
Petzit (dunkle Tellurerze)	$(Ag, Au)_2Te$	etwa 2	8,17–9,4	reg.	25,4 *Au* (41,8 *Ag*)
Nagyagit (dunkle Tellurerze)	$Pb_xAu_y(Te, Sb, S)_z$	1–1,5	6,7–7,2	rhombisch	6–13 *Au*
Selengold . . .	Noch wenig bekannt				

Die größte Zahl der Goldlagerstätten gehört zu der ersten Gruppe. Kontaktlagerstätten finden sich in Siebenbürgen, wo goldhaltige Kiesstücke von unregelmäßiger Form in Verbindung mit den ternären Eruptivgesteinen auftreten, und in Reichenstein in Schlesien, wo goldhaltiger Arsen- und Arsenikalkies im Serpentin auftreten und größere derbe Massen oder feinere Einsprengungen bilden. Die Goldgänge haben in der Regel die Plattenform normaler Erzgänge und stehen je nach ihrer Beziehung zu Eruptivgesteinen entweder zur jungen Goldsilber- oder zur alten Goldgruppe. Die Gänge bilden Spaltenfüllungen, bei welchen das Gold, abgesehen von verhältnismäßig geringen Mengen Freigold, an Kiese und insbesondere an Schwefelkies gebunden ist. Mit dem Schwefelkies zusammen findet man sehr häufig Arsen-, Antimon- und Wismutsulfomineralien. Als Gangart herrscht Quarz vor. Die Golderzlager unterscheiden sich von den Gängen dadurch, daß sie durch Absatz aus dem Meer entstanden sind, während bei den Goldgängen Hohlraumfüllungen vorliegen. Bisher hat nur ein Golderzlager eine sehr bedeutende Rolle gespielt, nämlich das Witwatersrandkonglomerat in Transvaal. Dieses Lager besteht aus Quarzgeröllen, welche durch ein kieseliges Bindemittel verbunden sind. Die Erzgerölle sind, abgesehen von einigen auf Spalten auftretenden Goldfünkchen, edelmetallfrei, während das Bindemittel goldhaltigen Schwefelkies und zum Teil auch Freigold in sehr feiner Verteilung enthält. Der Durchschnittsgoldwert des im Jahre 1927 verarbeiteten Witwatersranderzes betrug 28,2 Shilling pro 1 *t*. Im Gegensatz zu den Goldgängen haben Golderzlager den Vorteil, daß die Goldverteilung regelmäßiger ist.

Die als zweite Gruppe genannten Lagerstätten sind die Tellurgoldgänge Auch diese bilden Spaltenfüllungen, unterscheiden sich aber von den Goldquarzgängen dadurch, daß sie wenig breite Spaltenfüllungen, aber mächtigere Imprägnationszonen bilden. Die Tellurgoldgänge stehen fast regelmäßig mit jüngeren

(tertiären) Eruptivgesteinen in Verbindung, gehören also der jungen Goldsilberganggruppe an. Auch bei den Tellurgoldlagerstätten findet sich ein Teil des Goldes als Freigold und ein Teil an Schwefelkies gebunden. Die charakteristische Gangart wird durch Quarz gebildet. Die Tellurgolddistrikte Westaustraliens gelten als typisch. Der Durchschnittsgoldwert schwankt auf diesen Gängen stark; so betrug er z. B. auf der Wiluna-Goldgrube in Westaustralien im Jahre 1927 etwa 40 Shilling pro 1 *t*.

Als dritte Gruppe wurde genannt das an Selen gebundene Gold, welches man erst in den letzten Jahrzehnten auf der Insel Sumatra bei 2 Goldvorkommen, bei Redjang Lebong und Lebong Soelit gefunden hat. Man findet hier das Edelmetall sowohl im gediegenen Zustande als auch an Selen gebunden außerordentlich fein eingesprengt in der aus Quarz und Chalcedon bestehenden Gangart. Der Selengehalt im Rohedelmetall erreicht 2–5%.

Die vierte Gruppe der Goldlagerstätten bilden die Goldseifen. Sie sind entstanden durch die Zertrümmerung der primären Lagerstätten, vorzugsweise der Gänge. In den letzten Jahren sind größere marine Seifen an der Westküste Alaskas bekannt geworden. Im Klondikedistrikt dürfte es sich nach KRUSCH um glaziale Goldseifen handeln. Das einzige Erz der Goldseife ist das Freigold, welches in angerollten Fragmenten, in sog. Nuggets, auftritt, welche mitunter in außerordentlich großen Stücken vorkommen.

Hingewiesen sei ferner auf das Vorkommen von Gold im Meerwasser, worüber neuerdings F. HABER (*Ztschr. angew. Chem.* **1927**, 303) sehr eingehende Untersuchungen ausgeführt hat. Aus der Arbeit, die auch die gesamte Patentliteratur über die Vorschläge zur Gewinnung des Goldes aus Meerwasser enthält, geht hervor, daß der Gehalt etwa zwischen 0,01 und 0,05 *mg Au* pro 1 m^3 schwankte und daß an eine technische Gewinnung nicht zu denken ist. Erwähnt sei, daß das Seewasser in der Nähe der nördlichen Eisfelder bedeutend mehr *Au* enthält, u. zw. 3–8 *mg Au* pro 1 m^3.

Bestimmungsmethoden. Zur Erkennung und Bewertung einer Erzlagerstätte bzw. einer Erzgrube sind naturgemäß die Probenahme und die Analysen der Proben von größter Bedeutung.

Für die Probenahme haben sich besonders 2 Methoden, die Schlitzprobe und die Bohrlochprobe, eingebürgert. Erstere besteht darin, daß man sich mit Kreide einen Streifen senkrecht zum Einfallen von gleicher Breite über die ganze Mächtigkeit markiert und mit Hammer und Meißel von allen Teilen des Streifens die gleiche Menge in gleicher Tiefe anschlägt. Letztere dient eigentlich nur dazu, festzustellen, ob der Erzkörper da ist, wo man ihn vermutet, und ist nur auf kurze Lochtiefe beschränkt. Man sammelt das Bohrmehl oder den Bohrschlamm von Zeit zu Zeit oder insgesamt auf. Vor jeder Probenahme kann man die Lochtiefe messen und so ungefähr feststellen, wo und wie mächtig das Flöz ist. Schließlich hat sich das Probenehmen auch auf das Haufwerk zu erstrecken.

Die einfachste und schnellste Methode zur Bestimmung des Goldgehaltes besteht in dem sog. Sichern, d. h. in einem Schlammprozeß, dem man die feingemahlene Probe im „Sichertrog" oder, wie in Südafrika allgemein üblich, in der „Prospekterschüssel" unterwirft. Letztere ist eine kreisrunde, aus Eisenblech gestanzte Schüssel mit schrägen Wänden und einem wulstförmigen oberen Rande. Sie ist zum besseren Sichern des Goldes schwarz oxydiert und darf keine Rostflecken haben. Man nimmt ein Maß voll des zu sichernden Materials, schüttet es mit dem nötigen Wasser in die schräg gehaltene Schüssel und bringt durch Schwenken das Gold und die Kiese an die tiefste Stelle, schlägt dann Schwimmgold durch aufgeschleuderte Wassertropfen nieder und läßt das Wasser mit dem spezifisch leichten Gestein rasch nach der Rillenseite ablaufen. Nach mehrfacher Wiederholung des Prozesses behält man schließlich nur die Kiese und das Feingold nebst wenig Wasser zurück. Hebt man nun die eine Seite der Schüssel, so werden die Kiese nach der anderen weggewaschen; das Gold bleibt zurück und bildet einen Schweif (tail), nach dessen Länge man den Goldgehalt der Probe abschätzen kann. Um sicher zu gehen, muß man immer die gleiche Menge Material nehmen, z. B. eine Streichholzschachtel voll. Die Menge genügt, da man einen Goldgehalt von 3 *g* pro 1 *t* noch sicher nachweisen kann.

Meistenteils wird man bei einiger Übung zwischen Gehalten von 3–60 *g* keine groben Schätzungsfehler machen; bei größeren Gehalten irrt man sich leichter. Vermutet man armes Erz, so nimmt man die 3- oder 4fache Menge. Hierbei ist nun aber noch folgendes zu beachten. Hat man es mit oxydierten Erzen zu tun, so gibt die Schüssel den wahren Goldgehalt, bei nicht oxydierten Erzen aber nur einen Teil davon, da der Rest an die Kiese gebunden ist. Am Rande kann man aus dem Verhältnis des sichtbaren Goldes zur Menge der Kiese auf den wahren Goldgehalt schließen. Anders in der Black-Reef-Formation bei nicht oxydierten Erzen. Hier zeigt sich (FÖRSTER) selbst bei reichen Gehalten, z. B. 100 *g* pro 1 *t*, in der Schüssel kein Fünkchen Freigold. Die Kiese lassen natürlich nicht erkennen, ob sie goldhaltig sind oder nicht. Man kann in diesem Falle nur oxydierte Erze sichern.

Die Methode des Sicherns gibt naturgemäß nur einen Anhalt für den Goldgehalt des Erzes. Für genaue Bestimmungen müssen andere Methoden angewendet werden. In der Praxis der Goldgewinnung kommen fast ausschließlich trockene Methoden in Betracht. Diese trockenen Goldproben haben sämtlich das sog. Verbleien gemeinsam, d. h. das Gold der Probe wird in eine Gold-Blei-Legierung mit großem Bleiüberschuß überführt, worauf diese Legierung, der Bleigoldkönig, einem oxydierenden Schmelzen unterworfen wird. Dadurch wird das Blei in Form von Bleioxyd entfernt, während das Gold nebst etwa vorhandenem Silber in reinem Zustande zurückbleibt. Das Verbleien wird entweder in flachen, offenen Scherben (Ansiedeprobe) oder in hohen überdeckten Gefäßen, Tuten oder Tiegeln (Tutenprobe, Tiegelprobe), ausgeführt, das oxydierende Schmelzen der Blei-Silber-Legierung (Abtreiben) in Kapellen, welche das Bleioxyd einsaugen. Die Ansiedeprobe eignet sich für alle Substanzen, insbesondere auch für solche, welche Schwefel, Arsen, Antimon enthalten, ohne daß sie geröstet zu werden brauchen. Die Sulfide u. s. w. werden durch den Sauerstoff der Luft und das sich im Überschuß bildende Bleioxyd sicher zersetzt. Für die Tiegelprobe eignen sich ohne weiteres nur solche Erze, welche frei von Schwefel, Antimon und Arsen sind, da letztere Speisen bilden und Gold aufnehmen.

Die Ansiedeprobe besteht darin, daß man einen Probierzentner, d. h. 5 *g*, mit silberfreiem Blei in einem Muffelofen erhitzt. Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen werden durch den Sauerstoff der Luft zerlegt, zum Teil verflüchtigt und zum Teil mit den gebildeten Oxyden der Schwermetalle und der Gangart des Erzes durch Zuschlag von Borax verschlackt. Bei ganz armem Erz siedet man eine ganze Anzahl von Einwaagen ein und vereinigt sämtliche erhaltenen Bleikönige zum Abtreiben. Der ganze Ansiedeprozeß dauert $^3/_4 - 1^1/_4{}^h$ und zerfällt in 3 Abschnitte, nämlich 1. das erste Heißtun (Röst- und Schmelzprozeß), 2. das Kalttun (Verschlackungsperiode) und 3. das zweite Heißtun. Die Röst- und Schmelzperiode ist beendet, wenn die flüssige Masse eine glatte Oberfläche ohne ungeschmolzene Partien aufweist und am Rande ein schmaler, dunkler, nicht dampfender Schlackenring auftritt, während in der Mitte ein hellglühendes dampfendes Metallauge sich zeigt. Das Kalttun oder Kaltgehen hat den Zweck, die noch vorhandenen silberhaltigen Sulfide, Arsenide und Antimonide durch Bleioxyd zu zerlegen. Zu diesem Zweck entfernt man das Muffeltor und legt in die Muffelöffnung etwas Holzkohle, damit die vorhandenen Scherben in der Muffel sich nicht so sehr abkühlen. Das zweite Heißtun hat nur den Zweck, die Masse für das nachfolgende Ausgießen gut flüssig zu machen. Man schließt das Muffeltor und feuert ungefähr 5–15′ stark, so daß Metall und Schlacke dünnflüssig werden und sich gut trennen.

Die erkalteten abgeschreckten Bleikönige werden nun auf den porösen Kapellen abgetrieben, welche schon vor dem Einsetzen der Bleikönige in der Muffel erhitzt worden sind. Sobald die Oberfläche des geschmolzenen Bleies vollständig blank ist, wird die Muffel geöffnet und eine Holzkohle vorgelegt, welche zum Glühen kommt und die zutretende Luft vorwärmt. Das Blei wird zur Glätte oxydiert, welche von der Kapelle aufgesaugt wird, bis schließlich das Goldkorn zurückbleibt.

Häufiger als die Ansiedeprobe wendet man die Tuten- oder Tiegelprobe an, da der Goldgehalt der Erze meist nur wenige Gramm pro 1 *t* beträgt und man für eine Probe dann 100–500 *g* verwenden muß. Die Tiegelprobe ist besonders für Substanzen oxydischer Natur geeignet. Als Gefäße benutzt man für kleinere Mengen (5–25 *g*) die Bleituten und zu deren Erhitzung die Muffel, für größere Mengen (50–100 *g*) Tiegel und zur Erhitzung den Windofen. Die für das Verschmelzen bei der Tuten- und Tiegelprobe erforderliche Menge an Fluß- und Reduktionsmitteln ist je nach der Zusammensetzung des Erzes verschieden. Ist viel Gangart basischer Natur zu verschlacken, so gibt man außer dem üblichen Flußmittel (Soda oder ein Gemisch von Soda und Pottasche) noch Glaspulver oder Borax zu, letzteren auch bei saurer Gangart. Als Reduktionsmittel wird Weinstein, Holzkohlenpulver oder Mehl beigemischt. Als Normalbeschickung gibt SCHIFFNER folgende Mischung an: 100 *g* Probematerial, 250 *g* Bleiglätte oder 300 *g* Bleiweiß, 200 *g* Fluß, 25 *g* Borax, Kochsalzdecke.

Für die Golderze in Transvaal ist folgende Beschickung für die Tiegelprobe üblich:

100 *g* Erz, 120 *g* Soda, 80 *g* Bleiglätte, 25 *g* Borax, 1 *g* Holzkohlenpulver, Kochsalzdecke.

Da das Gold meist mehr oder weniger große Mengen Silber enthält, ist zur Ermittlung des reinen Goldgehaltes die Trennung vom Silber erforderlich. Zur Scheidung wird Salpetersäure verwendet. Da bei dieser Bestimmung ein gewisser Überschuß an Silber erforderlich ist, so setzt man beim Ansieden oder im Tiegel gleich ein kleines Korn goldfreies Silber zu. Das erhaltene Goldsilberkorn wird mit kochender Salpetersäure behandelt, das zurückbleibende Gold gewaschen, geglüht und schließlich gewogen.

Zu diesen für die Feststellung des Goldgehaltes der Erze dienenden Proben treten in der Praxis der Goldgewinnung noch weitere Untersuchungsmethoden, welche zweckmäßiger im Verlauf der Beschreibung der einzelnen Verfahren gebracht werden, da ihre Anwendung für die Durchführung der Verfahren von großer Bedeutung ist und ihre Beschreibung im Zusammenhang mit dem Verfahren selbst besser verständlich ist.

Gewinnung des Goldes. Bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts stammte die Weltproduktion an Gold fast ausschließlich aus der Verarbeitung von Seifen. Noch nach 1875 lieferten diese nahezu 90% der gesamten Golderzeugung. In den letzten Jahrzehnten hat aber die Seifengoldgewinnung mehr und mehr der Berggoldgewinnung Platz gemacht. 1880 betrug der Anteil der Seifengoldgewinnung noch 60%, 1890 etwa 45%, 1906 etwa 17% und im Jahre 1912 unter 10% (*Metall u. Erz* **1913**, 694). Diese Zahlen zeigen, daß die bedeutende, im Jahre 1891 einsetzende Steigerung der Golderzeugung in erster Linie auf die Ausbeutung der neuen Berggoldlagerstätten und die damit verbundenen technischen Fortschritte zurückzuführen

ist. Entsprechend dieser Entwicklung sind die Methoden, welche zur Gewinnung des in den Goldseifen enthaltenen Goldes dienen, gegenüber neuartigeren Methoden, welche in der Hauptsache für die Gewinnung des Berggoldes angewendet werden, zurückgetreten. Es werden deshalb im folgenden die älteren Goldgewinnungsmethoden nur kurz, die neueren Methoden dagegen ausführlicher behandelt werden.

Ältere Verfahren.

Waschprozeß. Die ältesten und einfachsten Methoden der Goldgewinnung bilden die Waschprozesse. Sie werden durch das verhältnismäßig geringe *spez. Gew.* der das gediegene Gold begleitenden Mineralien ermöglicht. Letztere kann man durch Wasser wegschlämmen, so daß sich das Gold in einer kleinen Menge des ursprünglichen Materials ansammelt. Der einfachste Apparat zum Verwaschen von Goldsand, wie er von Naturvölkern noch heute verwendet wird, ist eine flache, kreisrunde Schüssel von etwa 50 *cm* Durchmesser, die Pfanne (Abb. 1), in welcher der Sand mit Wasser in eine kreisende und stoßende Bewegung gesetzt wird, wodurch die leichteren Teile entfernt werden, während das Gold mit den schwersten Begleitmaterialien zusammen abgesetzt wird.

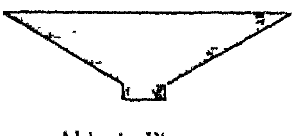


Abb. 1. Pfanne.

Die nächste Verbesserung in Californien war die Wiege (Cradlerocker), bestehend aus einem Kasten mit Siebboden, welcher in eine schaukelnde Bewegung versetzt werden kann. Der goldhaltige Sand wird mit Wasser in den Kasten gebracht, die gröberen goldfreien Teile von dem Wasserstrom über den Siebboden hinweg abgeführt, während die feinen goldhaltigen Teile durch das Sieb hindurch in eine Reihe von Abteilungen des Bodens gelangen. Leistungsfähiger als die Wiege ist der Long Tom. Er besteht aus einem mäßig geneigten Gerinne von etwa $4^1/_2$ *m* Länge. In dieses wird die goldführende Masse oben aufgegeben. Die gröberen Teile werden durch ein Sieb am unteren Ende zurückgehalten, während die feinere Masse durch den Wasserstrom fortgespült wird und in ein zweites tieferliegendes Gerinne gelangt, dessen Boden mit Querleisten versehen ist und das Gold zurückhält.

Aus dem Long Tom haben sich die sog. Sluices entwickelt, hölzerne Gefluder, welche für die Bearbeitung von Goldseifen in größerem Maßstabe unter Beibehaltung der Handarbeit in Frage kommen. Diese Gefluder dehnen sich bei einem Gefälle von etwa 1 : 10—25, je nach dem Gelände, mehrere 100 *m* bis zu 10 *km* in Serpentinen aus. Sie sind in der Regel aus Holzbohlen hergestellt, 0,5—1,8 *m* breit, etwa 0,75 *m* tief und zum Schutz mit Steinen oder Holzklötzen gepflastert. Das zu verwaschende Material wird dem oberen Ende des Gefluders mit einem starken Wasserstrom zugeführt und heruntergespült, wobei sich das grobe Freigold im obersten Teil, welcher meist in doppelter Ausführung vorhanden ist, und überhaupt die ganze überwiegende Menge des Goldes in den ersten 60—70 *m* des Gefluders ansammelt. Im ferneren Verlauf ist der Boden des Gefluders mit Querrippen versehen, welche das feinere Gold auffangen sollen. Um dieses möglichst vollkommen aus der Trübe abzusondern, bringt man an passenden Stellen sog. undercurrents an, große flache Kästen von mehreren 100 m^2 Fläche und geringer Neigung, in welchen die langsam durchfließende Trübe das Gold absetzen läßt. Die Zuführung der Trübe in diese Kästen erfolgt durch Siebe, so daß die gröberen Stücke nicht in die Kästen kommen, sondern in einem verengten Teil des Hauptgerinnes weiterfließen. Dieses endet an der unteren Seite des „undercurrent" frei in einen geneigten Rost über einem Fällkasten. Die groben Steine rutschen über den schrägen Rost und fallen über einen Abhang in die Tiefe, während die feineren Teile in den Fällkasten gelangen, in welchen auch der Abfluß aus dem „undercurrent" einmündet. Beide Ströme fließen von hier in eine Fortsetzung des Gefluders. Zur bequemeren Gewinnung der feinen Goldteilchen bringt man auf dem Boden des Gerinnes quer

zu seiner Längsrichtung mit Quecksilber gefüllte Rinnen an, in denen sich das Gold zum Teil amalgamiert. Die feinsten Goldkörnchen passieren schließlich am Ende des Gerinnes eine fein gelochte Rostplatte, welche die gröberen unhaltigen Sande zurückhält, und werden abwechselnd auf einen der mit rauhem Filztuch belegten Plannen- oder Plachenherde geführt. Hier bleiben sie in den rauhen Tüchern hängen. Das in dem Gerinne und aus den Tüchern gewonnene Gut, bestehend aus Amalgam, Gold und Sand, wird dann bis zur vollständigen Amalgamierung mit Quecksilber weiterverarbeitet. Die stündliche Leistung eines solchen Gerinnes beträgt etwa 3–4 *t* Sand, der Wasserverbrauch stellt sich auf 300–400 *l* in 1′ (*Metall u. Erz* **1913**, 693).

Aus diesem Gefluder entwickelte sich später der sog. hydraulische Abbau, welcher insbesondere für Californien von großer wirtschaftlicher Bedeutung geworden ist. Diese Methode kommt naturgemäß nur für die Seifen in Betracht, u. zw. in der Regel für Flußablagerungen alten Datums. Sie besteht darin, daß man Wasserstrahlen unter starkem Druck gegen die Ablagerung wirken läßt, wodurch das Material unterhöhlt wird und zusammenstürzt. Zum Schleudern der Wasserstrahlmenge dienen sog. Monitoren oder Giants, d. s. schwenkbare Strahlrohre. Zur Ansammlung der dazu notwendigen großen Wassermengen sind große Anlagen, bestehend aus Talsperren und Flußwehren mit oft meilenlangen Kanälen, Tunneln oder Rohrleitungen, notwendig. Die zusammenstürzenden, vom Wasser gleichzeitig auch zerkleinerten Massen werden mit dem freigelegten Golde in einem Kanal fortgespült, um hierauf in Gefludern verwaschen zu werden.

Die gewaltige Arbeitsleistung eines Wasserstrahlabbaues wird am besten durch die verbrauchte Wassermenge veranschaulicht, welche mehrere 1000 m^3 in der Stunde betragen kann (*Metall u. Erz* **1913**, 693). Anwendbar sind derartige Abspritzanlagen und die anschließenden großen Gerinne nur dort, wo einmal große Wassermengen zur Verfügung stehen und gleichzeitig Flüsse mit starkem Gefälle zur Fortführung der durchgearbeiteten Schottermassen bzw. tiefe Schluchten oder Täler zu ihrer Aufnahme vorhanden sind. Diese Massen sind so groß, daß sie ernste Gefahren für die Schiffahrt und die Felder durch Versandung nach sich zogen, so daß deshalb die Betriebe an gewissen Punkten unterdrückt werden mußten. So ist z. B. der hydraulische Abbau von der Regierung der Vereinigten Staaten im Jahre 1883 untersagt, aber bei seiner wirtschaftlichen Bedeutung für Californien seit dem Jahre 1889 überall da wieder zugelassen worden, wo der Ackerbau nicht beeinträchtigt wird und der Schiffahrt kein Schaden zugefügt werden kann. Was die Verluste an Gold bei dem Waschprozesse anbetrifft, so betragen sie zwischen 20 und 50%. Wenn die Waschprozesse ohne Quecksilber betrieben werden, so erhält man ein Gold, welches mit schweren Mineralien, insbesondere mit Chromeisenstein, Titaneisenerz und Manganeisenstein, gemengt ist. Letzteren kann man mit Magneten entfernen; im übrigen erfolgt die Beseitigung der fremden Stoffe gewöhnlich durch Schmelzen mit Borax, Soda und Salpeter im Graphittiegel.

Für die Gewinnung des Goldes aus den in den Niederungen und den Mündungsgebieten der Flüsse und Seen oder am Meeresufer angeschwemmten Seifen ist die Anwendung der Goldbaggerei im letzten Jahrzehnt besonders entwickelt worden. Der erste Bagger wurde am Clutheriver in Neuseeland 1864 betrieben; die Methode hat aber bis 1891 wenig Fortschritte gemacht. Sie besteht im wesentlichen darin, daß vermittels eines an einem schwimmenden großen Bootskörper angebrachten Baggers der Goldsand vom Bett des Flusses oder Sees gehoben und das Material auf dem Bootskörper gewaschen, das Gold extrahiert und die Rückstände in den Fluß oder See zurückgeführt werden. Die Bagger können in 3 Klassen eingeteilt werden, je nachdem zur Hebung des Goldsandes Saugpumpen, Eimerkettenbagger oder Löffel- und Greifbagger mit Kran verwendet werden.

Bei dem Baggersystem mit der Saugpumpe wird das Material vermittels einer bis zum Bett des Flusses reichenden Saugleitung durch eine Zentrifugalpumpe heraufbefördert. Die großen Steine werden von dem feinen Material durch eine Rostverschlußplatte zurückgehalten und das sehr fein verteilte Gold auf Plüschdecken aufgefangen, welche alle 8h gewaschen werden. Größere Steine verstopften zuweilen das Saugrohr. Die Regulierung der durch die Saugpumpe gehobenen relativen Menge von Goldsand und Wasser ist sehr schwierig, gewöhnlich wird letzteres in zu großem Überschuß angesaugt. Das Saugrohr wird schnell durch groben Sand abgenutzt und die pro 1 *t* Goldsand erforderliche Kraft ist beträchtlich größer als bei Eimerkettenbaggern. Infolgedessen ist die Verwendung der Saugbagger fast überall aufgegeben worden.

Am zufriedenstellendsten und wirtschaftlichsten arbeiten die Eimerkettenbagger. Ein typischer Bagger von Neuseeland ist in Abb. 2 dargestellt. Der Schiffskörper ist 119 Fuß lang, am Bug 35 Fuß 6 Zoll und am Heck 50 Fuß breit; die Tiefe des Schiffskörpers beträgt vorn 6 Fuß 6 Zoll, hinten 9 Fuß 6 Zoll; die Maschine hat 25 *PS*. Die die Eimer tragende Kette ist so lang, daß bis 40 Fuß unter der Wasserlinie gebaggert werden kann. Die Eimer haben eine Fassung von 7 Kubikfuß und laufen mit einer Geschwindigkeit von 10 Eimer pro 1′. Die Kette wird durch ein mit einer Haspel betätigtes Seil gehoben und gesenkt; 5 andere Haspeln sind vorgesehen, um den Bagger mit 4 seitlichen Seilen und einem Kopfseil am Flußufer festzumachen und ihn von Ort zu Ort zu bewegen. Die Eimer entleeren den Goldsand in eine Siebtrommel von 31 Fuß Länge und 4 Fuß 6 Zoll Durchmesser, welche von Friktionsrollen angetrieben wird. Das zurückgehaltene grobe Material wird in den Eimerelevator für die Rückstände geleitet, während das die Siebtrommel passierende

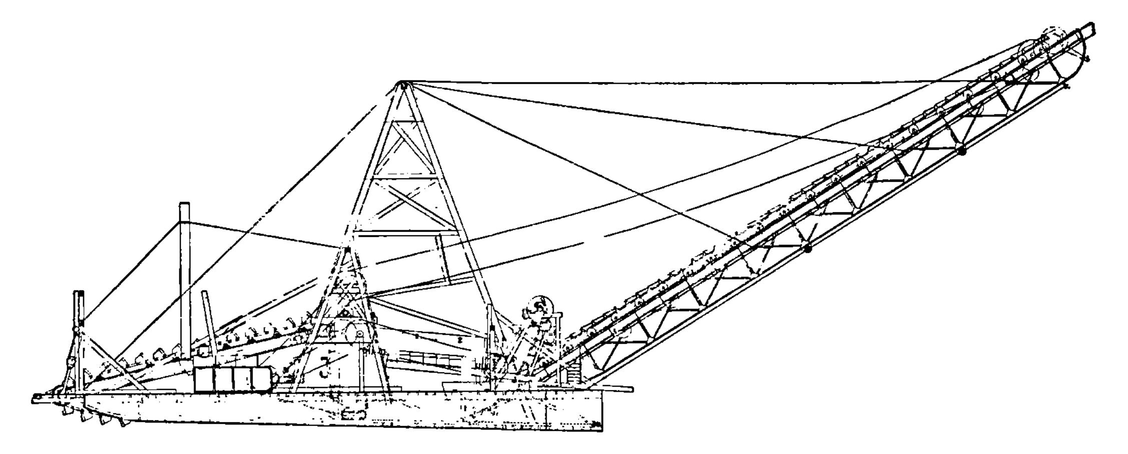


Abb. 2. Typischer Goldbagger von Neuseeland.

Material auf Herde geführt wird. Die Rückstände dieser Herde werden in einen Absetzbehälter geführt und von diesem durch einen Elevator in den Elevator für die Rückstände überführt. Der Hauptelevator ist nicht weniger als 145 Fuß lang und kann die Rückstände bis zu 80 Fuß über der Wasserlinie heben. Wenn die Eimer $^3/_4$ voll sind, beträgt die Leistungsfähigkeit über 90 m^3 pro 1h.

Die Löffel- und Greifbagger haben nur einen einzigen großen Eimer bzw. eine Schaufel mit einer Fassung von 1 oder 2 m^3, welche mit dem Goldsande gefüllt und an Bord des Schiffskörpers mit einer Art Kran gehoben werden. Der Eimer hat gewöhnlich die Form eines Greifers, welcher sich beim Herablassen auf das Goldsandbeet öffnet und sich automatisch schließt, wenn er gehoben wird. Zuweilen wird an Stelle des Eimers auch eine große Schaufel verwendet. Bei diesen Baggern sind gewöhnlich 2 Schiffskörper erforderlich, von denen der eine die Baggermaschinerie, der andere die Goldwaschherde enthält. Die Schaufel wird 90mal je 1h betätigt und hebt jedesmal etwa 1,5 m^3.

Der Raum auf einem Baggerboot ist so klein, daß lange Gerinne nicht in Frage kommen und die Herde infolgedessen so breit als möglich gemacht werden müssen, um die Geschwindigkeit und die Tiefe des darüberlaufenden Goldsandstroms zu verringern, besonders wenn das Gold sehr feinblättrig ist. In Neuseeland sind die geneigten Tische gewöhnlich mit Cocosfaser oder Plüschdecken belegt, auf welche ein Metallblechstreifen mit überstehenden Kanten gelegt ist, welche eine Reihe von sehr wirksamen Riffeln bilden.

Abb. 3 gibt ein anschauliches Bild von dem Betriebe eines großen modernen Goldbaggers. Zehn derartige Bagger verarbeiten jährlich nahezu 24 000 000 m^3 goldhaltiges Material.

Die Goldproduktion durch Baggerei in Californien hat 1911 ihren Höhepunkt mit einer Goldausbeute im Werte von 7 666 461 $ erreicht. 1912 sank die californische Ausbeute durch Goldbaggerei auf 7 429 951 $; seitdem ist sie ständig weiter zurückgegangen. 1913 waren noch 70 Goldbagger in Californien in Betrieb, 1925 nur noch 19 Bagger. Zum Teil ist dieser Rückgang auf die scharfen, im Interesse der Landwirtschaft getroffenen gesetzlichen Bestimmungen zurückzuführen.

Über die Kosten der Goldbaggerei werden die verschiedensten Angaben gemacht; sie sind offenbar in erheblichem Maße von den örtlichen Verhältnissen abhängig. So haben im Geschäftsjahr 1925/26 die 6 Bagger der YUBA CONS. GOLDFIELDS, die am Yubaflusse in Californien arbeiten, 28 374 cb-yards mit einem durchschnittlichen Goldwert von 9,7 cts. pro cb-yard, mit Arbeitskosten von 4,5 cts pro cb-yard, verarbeitet, die NATOMAS CO. 1925 mit 6 Baggern 14 399 689 cb-yards mit durchchnittlich 9,84 cts. Goldwert zu Kosten von 6,17 cts. pro cb-yard. Die GUATEMALA-GOLD-DREDGING CO. verzeichnet während eines Betriebsabschnittes von 8 Jahren die Verarbeitung von 1 312 000 cb-yards mit durchschnittlichem Goldwert von 21,24 cts. pro cb-yard, Kosten von 9,26 cts. pro cb-yard.

Der Höhepunkt der Goldbaggerei scheint, nachdem sie in ihrem früheren Hauptsitz, Californien, ständig zurückgegangen ist, überschritten zu sein. Sie hat überall da noch Zukunftsaussichten, wo noch Seifenablagerungen, welche sich fur die Goldbaggerei eignen, vorhanden sind. Dies ist vornehmlich in Alaska, Südamerika, Sibirien und wohl auch in Afrika der Fall. In Alaska ist die Goldgewinnung durch Bagger, nach vorübergehendem Rückgang, seit 1924 dank Aufstellung moderner Baggermaschinen von großem Ausmaß wieder gestiegen. Im Uraldistrikt Rußlands soll nach KRYLOFF die Goldbaggerei großeren Umfang angenommen haben als in den Zeiten vor dem Kriege

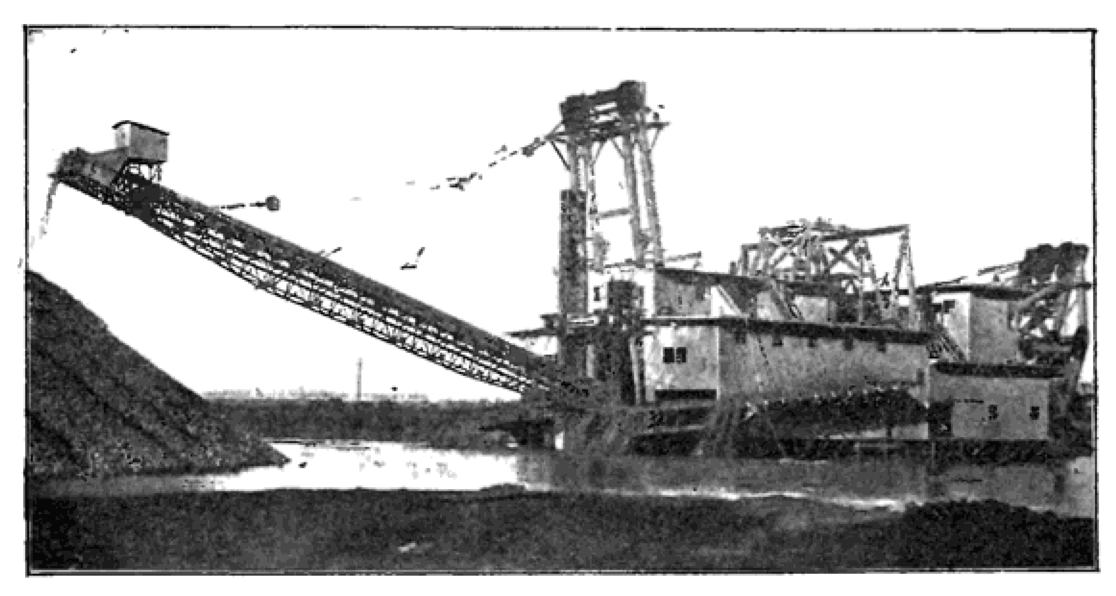


Abb. 3. Goldbagger der NATOMA CONS. im Folsomfeld, Californien.

Amalgamation. Bei der Beschreibung der Waschprozesse war bereits die Verwendung von Quecksilber, die Amalgamation, berührt worden. Während bei dem Waschprozeß die Amalgamation nebensächliche Bedeutung hat, hat sich die Amalgamation im engeren Sinne zu einem der für die Goldgewinnung wichtigsten Verfahren entwickelt. Das Wesen der Amalgamation besteht bekanntlich darin, daß gediegenes Gold mit dem Quecksilber ein Amalgam bildet, aus welchem durch Abdestillieren des Quecksilbers das Gold gewonnen werden kann. Vererztes Gold, z. B. goldhaltige Kiese, muß oxydierend oder chlorierend geröstet werden, bevor das Amalgamationsverfahren darauf angewendet werden kann. Nachteilig wirkt die Gegenwart von Blei, Wismut, Zink und Antimon, weil diese das Amalgam zähe machen.

Für die Amalgamation von Golderzen ist in Amerika vereinzelt noch die Arrastra in Anwendung, welche in Zentral- und Südamerika zur Amalgamation von Silbererzen benutzt wird. Die Arrastra ist eine Art flacher Pfanne, deren Boden aus einem platten harten Stein gebildet wird, während Holz oder auch Stein die niedrige Wand bilden. Mittels einer göpelähnlichen Vorrichtung läßt man über den Boden der Arrastra große, flache, an Ketten hängende Mahlsteine hinwegschleifen, welche das vorzerkleinerte Erz sehr fein zerreiben und das zugegebene Wasser und Quecksilber innig mischen. Das nach mehrtägigem Betriebe erhaltene goldreiche Amalgam wird mit Wasser gewaschen, durch Pressen in Segeltuchbeuteln vom

überschüssigen Quecksilber befreit und dann der Destillation unterworfen. Die Arrastra wird in Nordamerika in Eisenkonstruktion mit maschinellem Antriebe ausgeführt und vielfach verwendet, obwohl ihre Leistungsfähigkeit gering und sie nur für kleinere Betriebe geeignet ist. Für solche findet auch die HUNTINGTON-Mühle (eine Pendelwalzenmühle) Verwendung. Das vorgebrochene Erz wird ihr mit Wasser und Quecksilber durch einen seitlichen Trichter zugeführt, die genügend zerkleinerten Erzteile werden durch das in der Mühle befindliche Sieb ausgetragen und von einer ringförmigen Rinne aufgefangen. Die noch nicht vollkommen entgoldete Trübe wird aus der obenerwähnten Rinne noch über amalgamierte Kupferplatten geleitet. Enthalten die Erze goldhaltigen Schwefelkies, so kann dieser zweckmäßig auf Herden angereichert werden, welche sich hinter den amalgamierten Kupferplatten befinden.

In Mexiko und Südamerika dienen zur Verarbeitung der goldsilberhaltigen Erze Mühlen mit enggestellten Läufern von 1,5—2,5 *m* Durchmesser, sog. Kollergänge, welche genau wie die HUNTINGTON-Mühle betrieben werden. Das Ausbringen an Gold bei der Mühlenamalgamation beträgt etwa 70%.

Schon bei dem soeben beschriebenen Apparat zur Goldgewinnung wurde ersichtlich, daß eine vorherige Zerkleinerung des Materials erforderlich ist. Für die nachfolgend beschriebenen Verfahren ist sie von noch größerer Bedeutung, weshalb auf sie zunächst erst eingegangen werden soll.

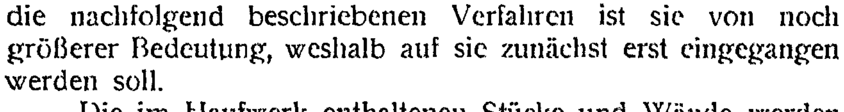




Abb. 4. Grubenrost.

Die im Haufwerk enthaltenen Stücke und Wände werden durch einen Grubenrost (Abb. 4), der bisweilen in das Fördergerüst eingebaut ist, von dem Grubenklein geschieden und auf den bekannten Steinbrechern, hauptsächlich Backenbrechern (Bd. I, 704) oder auch Rundbrechern, bis etwa Faustgröße vorgebrochen. Zuweilen erfolgt auf die Zerkleinerung vor der Weiterzerkleinerung eine Anreicherung durch Handscheidung, nämlich dann, wenn die taube Masse sich augenfällig von dem haltigen Erz abhebt. Die geförderte Masse wird in solchen Fällen auf rundlaufenden Klaube- oder Lesetischen (Bd. I, 773) oder auf meist etwas ansteigenden Lesebändern von den tauben Stücken befreit, während das haltige Gut zu den Zerkleinerungsvorrichtungen weitergeführt wird. Als Zerkleinerungsvorrichtung wird bei der Goldgewinnung heute in erster Linie das Pochwerk verwendet, welches sich zu einem hohen Grade der Vollkommenheit entwickelt hat, so daß die Betriebskosten im Laufe der Jahre bedeutend verringert worden sind.

Nach *Metall u. Erz* **1912/13**, 695, ist in Transvaal der durchschnittliche Betrag der Gewinnungs- und Verarbeitungskosten für 1 *t* Fördererz im Laufe von 20 Jahren von 37 M. auf M. 18,50 im Jahre 1912 gesunken. Im Jahre 1927 haben sie 19 s. 5 d. betragen (*Mineral Industry* **1927**, 249). In dem Zeitraum von 22 Jahren (1890–1912) ist die Durchschnittsleistung der in Transvaal verwendeten Pochwerke von 2,36 *t* auf 8,29 *t* Roherz, auf den Stempel und den 24stündigen Arbeitstag berechnet, gestiegen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß diese Zahlen die Durchschnittsleistung sämtlicher in dem dortigen Felde arbeitenden Pochwerke darstellen, daß aber einige Anlagen bedeutend höhere Leistungen, u. zw. 12–16 *t* täglich, erzielen. Die höchste Einheitsleistung, über die berichtet worden ist, beträgt 20 *t* für den Arbeitstag und wird mit einer von der FRIED. KRUPP A.-G. GRUSONWERK bezogenen Anlage erzielt.

Seit längerer Zeit scheint aber der Siegeslauf des Pochwerks unter den Zerkleinerungsmaschinen zum Stillstand gekommen zu sein, da systematische vergleichende Versuche zwischen den verschiedenen Zerkleinerungsmaschinen erwiesen haben, daß die Betriebsergebnisse im allgemeinen und auch die Wirtschaftlichkeit bei der Pochwerkszerkleinerung zum Teil von anderen Maschinen übertroffen werden (*Metall u. Erz* **1914**, 240). Tatsächlich hat das Pochwerk in den letzten Jahren ständig an Boden verloren (*Mineral Industry* **1924**, 760, **1926**, 737, **1927**, 636). In vielen Fällen werden Walzwerke oder Kugelmühlen und Stabmühlen bereits an Stelle der Pochwerke verwendet. Da sich Pochwerke aber durch Billigkeit in

Anschaffung, Betrieb und Unterhaltung auszeichnen, nur geringe Anforderungen an Wartung und Aufsicht stellen und, bei ihrer Anwendung auf die Goldgewinnung, bereits während der Zerkleinerung einen Teil des Goldgehaltes durch Amalgamierung im Pochtrog auszubringen gestatten, findet das Pochwerk in der Goldgewinnung noch immer in ausgedehntem Maße Anwendung. Solange daher eine bedeutende Überlegenheit anderer Zerkleinerungsmaschinen nicht festgestellt ist, wird wohl das Pochwerk nicht so bald ausgeschaltet werden. In diesem Zusammenhange sind Betrachtungen von Interesse, welche H. A. MEGRAW über die Zerkleinerung von Erzen für die Cyanidlaugung anstellte (*Engin-Mining Journ.* **1913**, 1. und 15. November).

Das durch Zerstampfen im Pochtrog aufgeschlossene Erz wird durch das Sieb ausgetragen und das frei gewordene Gold auf den vor dem Pochtroge befindlichen einfachen oder stufenförmig aneinandergesetzten Kupferplatten, die mit Quecksilber bestrichen sind, amalgamiert. Während des Betriebes wird in kurzen Zwischenräumen die dem Goldgehalt der Erze entsprechende Quecksilbermenge den Pochtrögen bzw. den Kupferplatten zugeführt. Zur Erzielung der geeignetsten Geschwindigkeit kann die Neigung der Platten entsprechend verstellt werden. Da das Quecksilber erst seine volle Wirksamkeit erhält, wenn sich auf der Kupferplatte eine Amalgamschicht angesetzt hat, werden die Platten vor der Inbetriebsetzung mit Gold- oder Silberamalgam bestrichen oder auch galvanisch versilbert. An die Amalgamiertische schließt man zweckmäßig gußeiserne Amalgamfänger (Abb. 5) an, die etwa durch die Trübe mitgerissenes Amalgam auffangen und zurückhalten. Die Trübe wird der Mitte des Gefäßes durch ein Rohr zugeführt, das am Ende mit einem Verteiler in Form einer Kugelkette versehen ist. Durch die Form des Verteilers und der Gefäßwand wird der Trübestrom nach oben gelenkt, während das Amalgam und Quecksilber im Gefäß zu Boden fällt und sich unter dem Verteiler sammelt, ohne von der zufließenden Trübe aufgerührt zu werden. Am Boden des Gefäßes ist eine verschließbare Öffnung vorgesehen, durch die das Amalgam von Zeit zu Zeit abgelassen werden kann.

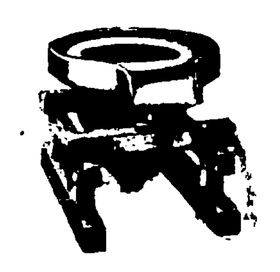


Abb. 5. Amalgamfänger.

Der Vorteil des Pochwerks als Zerkleinerungsmaschine und Amalgamiereinrichtung gegenüber anderen Naßmahlmaschinen liegt darin, daß bei richtig geleitetem Betrieb die Erzkörner nur aufgebrochen werden und das verhältnismäßig weiche Gold aus seiner Hülle gelöst wird, ohne eine Formenänderung durch Plattschlagen zu erfahren, was für die Amalgamierung, d. h. für die Angriffsfähigkeit des Quecksilbers, von großer Bedeutung ist (*Metall u. Erz* **1913**, 697).

Die unmittelbar an die Pochtröge angeschlossenen Amalgamiertische bestehen aus Platten von Elektrolytkupfer, welche auf einem Gestell aus Pitchpineholz ruhen. Die Ränder der Platten sind an den beiden Längsseiten und an der oberen Querseite rechtwinklig nach oben gebogen und die Ecken wasserdicht zusammengefaltet, damit die Stromtrübe mit den Holzteilen nicht in Berührung kommen kann. Die durch den Stempelfall bewirkten Erschütterungen der Tische befördern die Amalgamiertätigkeit. Sie kann ferner dadurch erhöht werden, daß man den Tischen durch Holzfedern und Hubscheibenantrieb kräftige Schüttelbewegungen in der Querrichtung erteilt.

Das Amalgam wird von den Kupferplatten täglich ein oder mehrere Male mit einem Schaber und einem Stück harten Gummis oder Leders abgestrichen, worauf man die Platten wieder mit frischem Quecksilber einreibt. Je nach den Umständen erfolgt in Zwischenräumen von 8—14 Tagen das sog. Clean-up, das große Reinemachen, bei dem man alle goldhaltigen Rückstände, die sich in den Pochtrögen, Rinnen und Amalgamfängern festgesetzt haben, sammelt und mit dem von den

Platten abgestrichenen Amalgam sorgfältig reinigt. Zu diesem Zwecke wird das rohe Amalgam in frisches Quecksilber eingetaucht und in halbflüssigem Zustande mit der Hand in warmem und kaltem Wasser sauber gewaschen. Die Reste von Sand werden entfernt und allenfalls die vom Pochzeug stammenden Stahlsplitter mit einem Magneten herausgezogen. In größeren Anlagen erfolgt die Amalgamreinigung in besonderen kleinen Pfannen. Enthalten jedoch die das Amalgam verunreinigenden Rückstände viel Feinerz mit noch nicht vollständig amalgamiertem Golde oder viele grobe Splitter, aus deren zackigen Bruchflächen das eingedrungene Amalgam durch einfaches Waschen nicht entfernt werden kann, so muß man die Rückstände fein aufschließen. Hierzu kann man Mahlpfannen, sog. Clean-up-pans, verwenden, besser aber eine Trommelmühle nebst einer großen Reinigungsschüssel (*Metall u. Erz* **1913**, 699). In ersteren werden Rückstände und Amalgam mit Wasser und einem Überschuß von Quecksilber gründlich durchgeknetet, in letzterer das Amalgam ausgewaschen. Die Schüssel ist schwebend aufgehängt und erhält durch ein Kurbelgetriebe eine eigenartig schwingende Bewegung, so daß die in ihr liegenden Kugeln das Reinigungsgut ständig durchrollen und die leichten Verunreinigungen am Absetzen hindern, so daß man sie durch eingeleitetes Wasser abschwemmen kann, während Amalgam und Quecksilberkügelchen sich in der Mitte der Schüssel sammeln.

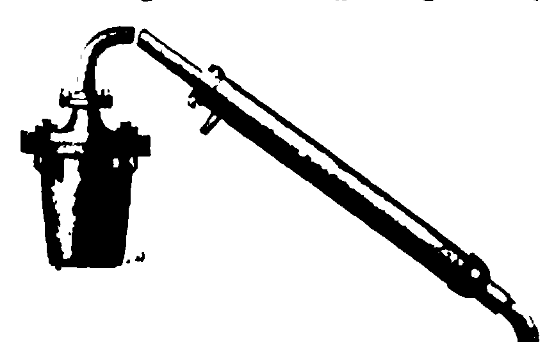


Abb. 6. Amalgam-Destillationsretorte.

Das gut gereinigte Amalgam wird sodann durch Pressen in Waschleder- oder Segeltuchbeuteln von dem überschüssigen Quecksilber befreit, eine Arbeit, zu der man in größeren Anlagen besondere Pressen mit Handspindeln oder auch mit Druckwasserbetrieb verwendet (*Metall u. Erz* **1913**, 700). Das ausgepreßte Amalgam enthält etwa 40% Gold und wird durch Ausbrennen vom Quecksilber befreit. Hierzu verwendet man bei kleinen Anlagen Amalgamdestillationsretorten (Abb. 6), die man etwa zu $^2/_3$ mit Amalgam füllt und auf einem offenen Feuer erhitzt. Das sich hierbei verflüchtigende Quecksilber wird in einer wasserumspülten Kühlröhre niedergeschlagen und in einem Gefäß aufgefangen. In größeren Anlagen benutzt man zum Ausbrennen Muffelöfen. Im letzteren Fall wird das Amalgam in kleine eiserne Tröge gefüllt, mit diesen in die Muffel eingesetzt, das Quecksilber wird in einem Röhrenkühler niedergeschlagen und hierauf in einem Wasserkasten gesammelt. Das niedergeschlagene Quecksilber geht in den Betrieb zurück, während das ausgebrannte, schwammige Rohgold mit Flußmitteln im Graphittiegel in unten noch näher zu erörternder Weise geschmolzen und in eisernen Formen zu Barren gegossen wird, die in die Läuterungsanstalt wandern.

In Abb. 7 ist eine Anlage von Amalgamiertischen, welche an Kugelmühlen angeschlossen sind, dargestellt.

Wenn eine sehr feine Aufschließung des Erzes notwendig ist, reichen die Kugelmühlen allein nicht aus, sondern ihr Mahlprodukt muß noch einer weiteren Feinzerkleinerung unterworfen werden. Diese wird zweckmäßig in der Rohrmühle (Bd. I, 767) ausgeführt, welche zu besonderer Bedeutung in der Goldgewinnung gelangt ist, seit die sog. All-Sliming-Methode, d. h. die vollständige Schlammzerkleinerung, weite Einführung gefunden hat.

Erwähnt sei hier die in Amerika benutzte HARDINGE-Mühle (Abb. 8). Diese kann ihrer Form nach als konische Rohrmühle bezeichnet werden. Die Ausfütterung ihres Zylinders besteht aus Silicasteinen, ev. in Verbindung mit gerippten Stahlplatten. Je nach ihrer Größe und dem Material, welches sie zerkleinern soll, wird sie mit Kugeln oder mit Flintsteinen betrieben. Nach eben diesen Faktoren richtet sich ihre Umfangsgeschwindigkeit (200-750 Fuß in der Minute).

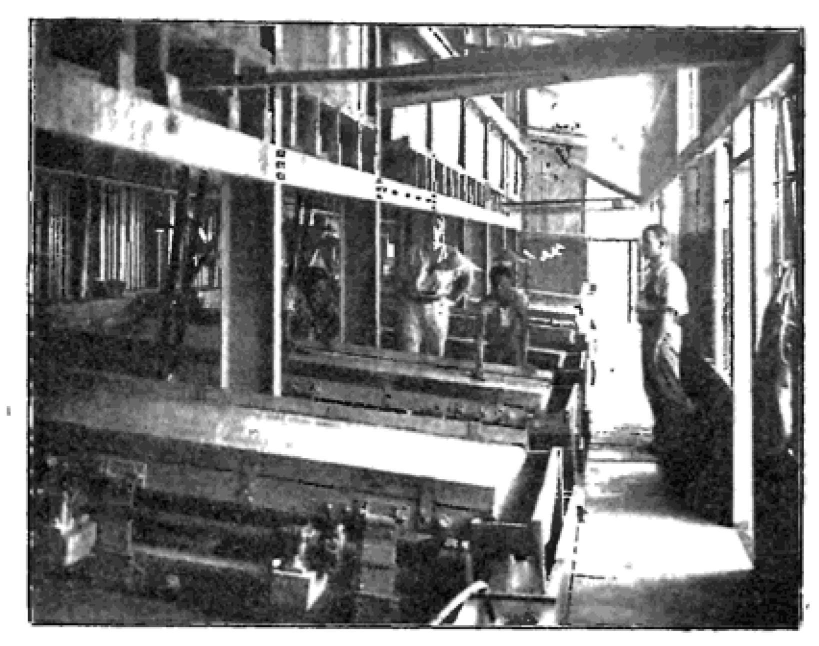


Abb. 7. Anlage von Amalgamiertischen mit Schüttelbewegung auf der Goldhütte der ABBONTIAKOON BLOCK I LTD., Tarkwa, Goldküste.

Ihre Vorzüge liegen nach Angabe des Erfinders insbesondere in dem weiten Anwendungsbereich, da sie für Grob- und Feinzerkleinerung dienen kann, in der Erzielung eines sehr gleichmäßig zerkleinerten Produkts und in dem verhältnismäßig geringen Kraftverbrauch.

Das Ausbringen an Gold durch alleinige Amalgamierung ist natürlich verhältnismäßig ungünstig, und die Amalgamierabgänge enthalten stets noch mehr oder weniger Gold. Es liegt dies daran, daß ein Teil des in der Erztrübe befindlichen Freigoldes in zu großer Feinheit vorliegt und sich infolgedessen der Amalgamierung entzieht. Ferner wird das Freigold, welches nach der Zerkleinerung des Erzes noch in Sandkörnern eingeschlossen ist oder an ihnen haftet, schwer angegriffen, und schließlich entgeht das Gold, welches von anderen Mineralien umhüllt oder, wie das Selen- und Tellurgold, vererzt ist, vollständig der Amalgamation. Um die dadurch entstehenden Goldverluste zu vermeiden, mußte zur Anwendung anderer Verfahren geschritten werden, welche die Goldgewinnung durch Amalgamation zu ersetzen oder zu ergänzen hatten. Als solche Verfahren kamen bei der Natur der Sache nur nasse Verfahren in Frage, bei welchen das Gold in wasserlösliche Verbindungen überführt wird.

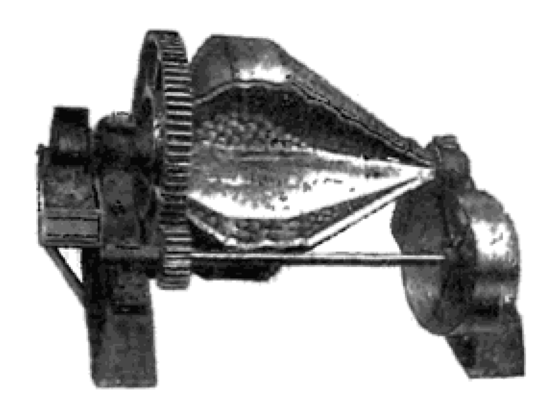


Abb. 8. HARDINGE-Mühle.

Die Chloration. Von den älteren Prozessen dieser Art hat das Chlorationsverfahren weitere Anwendung gefunden. Es beruht auf der Überführung des Goldes in Chlorgold und wurde von PLATTNER ausgearbeitet, um das Gold aus Arsenkiesabbränden zu gewinnen, eignet sich aber auch für Erze, welche von chlorverbrauchenden Stoffen, wie Sulfiden, Telluriden, Arseniden und Antimoniden, frei sind oder durch Röstung von ihnen befreit werden können.

Der PLATTNER-Prozeß gelangte seit dem Jahre 1863 in dem Goldgebiet der Vereinigten Staaten zu großer Bedeutung und ist hier im Laufe der Jahre mancherlei Veränderungen in bezug auf die Apparatur und die Art der Erzeugung des Chlors unterworfen worden. Von Amerika aus hat das Verfahren später auch den Weg nach Australien und Südafrika gefunden. Es wird in der Hauptsache auf die Verarbeitung von Erzen angewendet, aus welchen man durch die Amalgamation das Gold nicht extrahieren kann. Hierzu gehören in erster Linie die Pyrite, welche das Gold in sehr feiner Verteilung eingeschlossen enthalten. Infolgedessen geht dem eigentlichen Chlorationsverfahren meist eine oxydierende Röstung voraus, bei welcher gewöhnlich mehrere Prozente Chlornatrium zugesetzt werden, um etwa noch vorhandene Körper, welche bei der Chloration Chlormetalle bilden würden, zum Zwecke der Ersparnis von freiem Chlor bei der Chloration schon bei der Röstung in Chlorverbindungen überzuführen. Doch ist beim Zusetzen von Kochsalz die Rösttemperatur niedrig zu halten, um die Verflüchtigung von etwa gebildetem Goldchlorid zu vermeiden, welche besonders stark durch Kupferchlorid begünstigt wird. Nach EGELSTON (Transact. of the Americ. Inst. of Mining Eng. **29**, 339) kann der Verlust an Gold durch Verflüchtigung bei der chlorierenden Röstung 40–90% vom Goldgehalt der Erze betragen. Diese Neigung der Verflüchtigung des Goldes bei der Röstung mit Kochsalz hat, wie hier gleich bemerkt sein soll, zu Versuchen der Ausarbeitung von Verfahren gedient, nach welchen das Gold durch Verflüchtigung mittels Kochsalzes bei hoher Temperatur abgetrieben, in Kammern aufgefangen und gewonnen werden soll.

Vor der Röstung, welche der Chloration vorangeht, werden die Erze auf maximal 25 *mm* Stückgröße durch Steinbrecher zerkleinert und in drehbaren guß- oder schmiedeeisernen Zylindern getrocknet. Nach dem Trocknen wird das Erz meist in Grob- und Feinwalzwerken weiterzerkleinert. Die Röstung wird in Flammöfen der verschiedensten Bauart, in Fortschaufelungsöfen mit einem oder mehreren Öfen, in PEARCE-Öfen, ROPP-Öfen, BROWN-Öfen, SPENCE-Öfen und vorzugsweise auch in rotierenden Zylindern ausgeführt.

Die Chloration der gerösteten Erze wurde nach dem ursprünglichen Verfahren PLATTNERS in Steinzeuggefäßen, späterhin in größeren Bottichen aus Holz vorgenommen. Diese stehen entweder fest oder hängen in Zapfen und sind außen und innen mit einem 3fachen Anstrich von Teer, Asphaltlack oder Paraffin versehen, welcher das Holz vor der Einwirkung des Chlors schützen und gleichzeitig die Bottiche dicht halten soll. Die feststehenden Bottiche sind zylindrisch und fassen 2 5 *t* Erz. In einiger Entfernung über dem Boden ist ein zweiter durchlochter Holzboden angeordnet, welcher mit einer 15 20 *cm* hohen Schicht von Quarzstücken bedeckt ist. Auf der Quarzschicht ruht eine dünne Sandschicht, und darüber wird ein Filtertuch aus Segelleinwand gelegt. An Stelle der feststehenden Bottiche werden auch solche benutzt, welche sich nach unten stark verjüngen und an 2 Zapfen drehbar aufgehängt sind. Das in die Bottiche eingebrachte Erz muß einen gewissen Feuchtigkeitsgrad besitzen, da zu trockenes Erz zu wenig vom Chlor angegriffen wird, andererseits zu nasses Erz das Aufsteigen des Chlorgases verhindert. Wenn das Erz 0,3 *m* hoch im Bottich aufgefüllt ist, läßt man bereits das Chlor zwischen die beiden Böden des Bottichs eintreten, während man die Füllung des Bottichs mit Erz fortsetzt. Sobald diese vollendet ist, wird der Bottich durch einen Deckel dicht verschlossen, und man läßt das Chlor 5–12^{h} lang in das Erz eintreten, worauf man das Chlorzuführungsrohr absperrt und die Erze bei geöffnetem Deckel noch 24—48^{h} sich selbst überläßt.

Das Chlor wird gewöhnlich aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure in Zylindern aus starkem Bleiblech oder in Eisenzylindern mit Bleiblechauskleidung erzeugt. Es muß mit Wasser gewaschen werden, behufs Befreiung von Salzsäure, weil in dem gerösteten Erz noch Schwefelmetalle vorhanden sind, mit welchen die Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt. Durch den Schwefelwasserstoff wird unlösliches Schwefelgold erzeugt, ferner löst die Salzsäure fremde Metalle zu Salzen auf, welche vorzeitig Gold abscheiden oder später mit diesem gefällt werden und das Gold verunreinigen können. Sobald die Chloration im Bottich vollendet ist, erfolgt die Auslaugung des Goldchlorids durch Wasser, indem man ein Stück Leinwand auf die Erzschicht im Bottich auflegt und Wasser auffließen läßt, welches durch die Leinwand zu einem gleichmäßigen Durchfließen durch die Erzmenge veranlaßt wird, als Goldchloridlösung unten ankommt und durch einen Gummischlauch abgeleitet wird. Die Goldchloridlösung wird zunächst in ein Gerinne aus Holz und sodann in Klärgefäße aus Holz oder auf Filtersäcke und schließlich in die Fallgefäße geleitet.

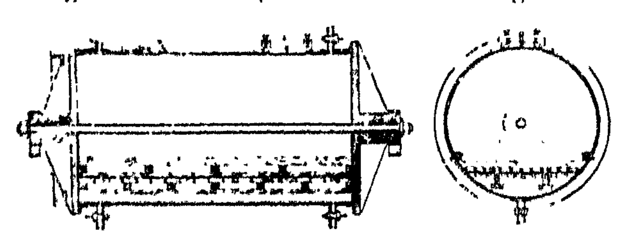


Abb. 9. Eiserne Chlorationstrommel.

Die oben beschriebene Ausführungsart der Chloration ist im Laufe der Jahre vielfach verbessert worden. So wendete MEARS zur Chloration liegende rotierende Zylinder an und ließ das außerhalb erzeugte Chlorgas unter einem Druck von 30–40 lbs. pro Quadratzoll auf das Erz einwirken, welches zuvor mit so viel Wasser versetzt wurde, daß es leicht floß. Das MEARSsche Verfahren wurde noch weiter vereinfacht und verbessert von THIESS und ROTHWELL, welche das Chlor innerhalb der Chlorationstrommel aus Chlorkalk mit Schwefelsäure entwickelten und als Chlorationstrommel Gefäße aus Blei bzw. aus mit Blei gefüttertem Eisen anwendeten. Bei Gegenwart von Schwefelsäure ist Blei durch die Bildung von Bleisulfat auf der Oberfläche gegen Chlor geschützt.

In der Abb. 9 sind derartige Trommeln dargestellt. Die Mäntel der Chlorationstrommeln werden gewöhnlich aus Schmiedeeisen, die Trommelböden nebst den daran befindlichen Trag- und Drehzapfen aus Gußeisen hergestellt. Das Trommelinnere ist vollständig mit etwa 10 *mm* starkem

Walzblei ausgekleidet, welches mit eisernen Schraubenwalzen befestigt ist. Die im Trommelinnern liegenden Bolzenköpfe werden mit Bleikappen bedeckt, deren Ränder mit der Bleiauskleidung verlötet werden. Die Trommeln fassen gewöhnlich 10 *t* mit 5 *t* Wasser angerührtes Erz, welchem je nach dem Gehalt 90—180 *kg* Schwefelsäure und 45—90 *kg* Chlorkalk zugegeben werden. Diese großen Trommeln werden mit 3—5 Umdrehungen pro Minute, kleinere Trommeln mit 5—12 Umdrehungen pro Minute betrieben; die Zeitdauer der Chloration beträgt $2^1/_2$—4 h. Hierauf wird die Chlorationstrommel, in welcher meist ein Filter zum Zwecke der ersten Scheidung von Lösung und Rückstand eingebaut ist, stillgesetzt, u. zw. mit dem Filter nach unten. Unter Zuhilfenahme von Druckluft und Wasser erfolgt nun die Filtration und Auswaschung des Produkts.

Während nach dem ursprünglichen Verfahren die Fällung des Goldes durch Ferrosulfat stattfand, wird heute da, wo das Chlorationsverfahren überhaupt noch in Anwendung steht, fast überall zur Fällung Schwefelwasserstoff benutzt. Als Fällgefäße dienen eiserne Zylinder von etwa 3,2 *m* Höhe und 2 *m* Durchmesser, die oben und unten geschlossen und mit Blei ausgekleidet sind. Vor der Fällung muß das in den Laugen noch enthaltene Chlor durch Einleiten von Schwefeldioxyd beseitigt werden. Der Schwefelwasserstoff wird aus Schwefeleisen mit Schwefelsäure erzeugt und mit Druckluft in die Fällgefäße gedrückt. Der gefällte Sulfidschlamm wird mit Hilfe von Druckfässern in Filterpressen eingedrückt. Das Filtrat schickt man der Sicherheit halber noch durch Sandfilter, deren obere Schichten in kurzen Zwischenräumen abgehoben und den Chlorationsgefäßen zugeführt werden. Die Filterkuchen aus den Filterpressen werden in Muffelöfen getrocknet und abgeröstet, wodurch man ein Röstgut von 75—80% metallischem Golde und Silber nebst Oxyden mitgerösteter und mitgefällter Nichtedelmetalle erhält. Das Röstgut wird mit Borax, Soda und Salpeter in Graphittiegeln in Windöfen verschmolzen und das erschmolzene Gold in Kegel- oder Barrenformen gegossen.

Nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hat die DELANO MINING & MILLING COMPANY, Bolder, Colorado, gearbeitet. Eine Durchschnittsprobe des Erzes hatte folgende Zusammensetzung:

Eisen	4,50%	Magnesia	0,25%	Gold	0,65 Unzen pro 1 *t*
Kieselsäure	19,50%	Schwefel	2,30%	Silber	1,25 „ „ 1 „
Kalk	1,50%	Kupfer	0,10%		

Die Betriebskosten stellten sich auf M. 10,20 pro 1 *t* (R. BORCHERS nach Engineering **1898**. 66, 103).

Zur Fällung des Goldes aus den Chlorgoldlösungen hat auch Holzkohle Anwendung gefunden. Diese muß vollständig staubfrei sein. Da sie nur langsam wirkt, läßt man die Lauge gewöhnlich mehrere Reihen von Kohlenfiltern nacheinander passieren, wobei sich das Gold an der Holzkohle feinpulverig abscheidet.

Auf der Hütte der EL PASO REDUCTION COMPANY, Florence, Colorado, werden die filtrierten Chlorgoldlösungen durch Kohlenfilter geschickt, welche in 2 Reihen zu je 10 Stück untereinander aufgestellt waren. Die Filter bestehen aus mit Blei überzogenen Eisenblechzylindern mit Verbindungsstücken aus Bleirohr. Die Zylinder sind mit staubfreier gesiebter Kohle gefüllt, und die Kohleschicht wird zwecks gleichmäßiger Verteilung der Lauge mit einer durchlöcherten Bleiplatte bedeckt. Die mit Gold angereicherte Filterkohle wird in Pfannen bei möglichst niedriger Temperatur verbrannt, das Gold nebst der Asche zusammengekehrt und schließlich in Tiegeln eingeschmolzen.

Außer den genannten Fällungsmitteln sind noch weitere vorgeschlagen worden, welche sich aber nicht dauernd eingebürgert haben.

Das Goldausbringen beim Chlorationsverfahren beträgt je nach der Natur der Erze 90—96%.

Die Anwendung des Chlorationsverfahrens ist im Laufe der Jahre mehr und mehr zurückgegangen, und wird jetzt wohl kaum noch irgendwo in Anwendung stehen. Der Grund hierfür liegt darin, daß in den letzten Jahrzehnten ein Verfahren zur Goldgewinnung entwickelt worden ist, das infolge seiner technischen und wirtschaftlichen Überlegenheit sich überall Eingang verschafft hat, nämlich das Cyanidverfahren.

Das Cyanidverfahren.

Das Cyanidverfahren kann als die wichtigste Methode der Goldgewinnung bezeichnet werden und soll deshalb im folgenden eingehender behandelt werden. Es beruht auf der Tatsache, daß sehr verdünnte Lösungen von Alkalicyaniden die Edelmetalle aus dem Erze herauslösen.

Diese Löslichkeit des Goldes in Alkalicyanidlösungen wurde bereits 1782 von SCHEELE beobachtet, aber erst 1840 in Großbritannien zum Gegenstande eines Patents gemacht, u. zw. für galvanische Zwecke. 1844 wurden von ELSNER wertvolle Untersuchungsergebnisse bezüglich der Auflösung von Gold und Silber in Cyanidlösungen veröffentlicht. Das erste Patent, welches die Verwendung von Cyanidlösungen zur Auflösung von Gold und Silber aus ihren Erzen betraf, wurde 1867 in den Vereinigten Staaten J. H. RAE erteilt. Ähnliche Patente wurden später, das wichtigste davon 1885 J. W. SIMPSON erteilt, nach welchem Kaliumcyanid in Verbindung mit anderen Chemikalien zur Extraktion von Gold, Silber und Kupfer aus ihren Erzen verwendet wurde und die Metalle aus der Lösung auf Zinkplatten gefällt werden sollten.

Zu jener Zeit wurde Kaliumcyanid bereits in geringem Umfange bei der Amalgamation der Golderze in der Meinung verwendet, daß es bei der Zugabe die Pochwerks- und Pfannenamalgamation befördern würde. Zweifellos war eine solche befördernde Wirkung durch Beseitigung von Fett- oder Oxydhäutchen, welche die Goldkörnchen umgeben, vorhanden; andererseits wird aber sicher etwas Gold dabei aufgelöst und infolgedessen dabei verlorengegangen sein.

Das gegenwärtige Cyanidverfahren wurde im Jahre 1886 in Glasgow in Schottland von J. S. MAC ARTHUR, R. W. FORREST und W. FORREST ausprobiert. Sie stellten fest, daß schon eine schwache Kaliumcyanidlösung eine hohe Extraktion bei geringem Cyanidverbrauch ergab und daß Zink in fein verteiltem Zustande, z. B. in Form von Spänen oder Fäden, zur Ausfällung des Goldes aus der Lösung geeignet ist (*E. P.* 1887). In dem gleichen Patente war auch die Verwendung kaustischer Alkalien zur Neutralisation der cyanidzerstörenden sauren Bestandteile des Erzes enthalten. Unmittelbar nach den Versuchen erfolgte überraschend schnell die erfolgreiche praktische Anwendung des Verfahrens in allen Teilen der Welt. Die erste Anlage auf kommerzieller Basis wurde in Karangahake, Neuseeland, im Jahre 1889, die erste Anlage in Südafrika bei Johannesburg, Transvaal, im Jahre 1890 errichtet. Nach diesen Erfolgen in Afrika und Australien wurde das Verfahren auch in Amerika, u. zw. zuerst in Mercur, Utah, eingeführt.

Zur Behandlung mit dem Cyanidverfahren wurden zuerst die Amalgamationsrückstände, welche sich auf Halden und in Klärteichen angehäuft hatten, herangezogen. Später leitete man den von den Pochwerken bzw. Kugelmühlen und den angeschlossenen Amalgamationstischen kommenden Trübestrom in einen rotierenden Verteiler über einen Laugebottich, der sich nun mit dem etwas Schlamm enthaltenden Sande füllte, während der Hauptteil der Schlämme über den Rand des Bottichs wegfloß. Bald fand man heraus, daß sich der Sand infolge des Gehalts an Schlämmen nicht gut auslaugen ließ, und so kam man zu dem unter dem Namen „Double-Treatment" bekannt gewordenen System, bei welchem der in einem Sammelbehälter von der Schlammtrübe abgesetzte Sand in einen Laugebehälter und Fertigbehandlungsbehälter überführt wird. Diese Methode wurde besonders auf dem Rande in Südafrika vervollkommnet und führte schließlich zwischen 1894 und 1896 zu der Entwicklung des Dekantationsverfahrens zur Behandlung der Schlämme durch J. R. WILLIAMS. Nach diesem Verfahren werden die abgesetzten und entwässerten Schlämme mit dem Mehrfachen ihres Gewichts an Cyanidlösung durchgerührt, bis das Gold und Silber aufgelöst sind, worauf man die Schlämme sich absetzen läßt und die überstehende klare goldhaltige Lösung abhebert. Das in den abgesetzten Schlämmen noch enthaltene aufgelöste Metall wird durch nochmalige Auslaugung herausgewaschen.

Um das Jahr 1898 wurde in Australien durch SUTHERLAND die Trennung des Sandes von der Cyanidlauge durch Filterpressen eingeführt; doch werden diese, abgesehen von der MERRILL-Filterpresse, jetzt kaum noch verwendet und sind durch Saugfilter ersetzt worden. Das erste praktische Vakuum- oder Saugfilter wurde in den Vereinigten Staaten 1903 von MOORE vorgeschlagen. Ein aus einem flachen Kanevassacke bestehendes sog. Filterblatt wird über einen geeigneten Rahmen gezogen und in den Schlammbrei eingetaucht, worauf das Innere des Blattes einer Saugwirkung ausgesetzt wird. Hierdurch bildet sich an dem Blatte ein lederartiger Überzug oder Kuchen von $1-7^1/_2$ *cm* Dicke, während die Flüssigkeit in einen Behälter abläuft. Der Kuchen kann mit Wasser ausgewaschen werden. Bei einigen dieser Filter wird er anstatt durch Saugwirkung durch direkten mechanischen Druck auf den Brei und die Waschlösung hergestellt und ausgewaschen. Die bekanntesten Konstruktionen solcher Vakuumfilter rühren von BUTTERS, MOORE, KELLY, BURT, RIDGEWAY und OLIVER her. Die Entwicklung und die Verwendung von Blattfiltern hat naturgemäß die Feinzerkleinerung des Erzes („All-Sliming") und die Zerkleinerung in Cyanidlösung begünstigt.

Eine der Cyanidlaugung vorhergehende Röstung findet nur bei Sulfo-Tellurid-Erzen statt (zuerst 1895 angewendet). Die Entdeckung, daß Brom zusammen mit Cyanid als Bromcyanid noch besser als Cyankalium Gold löst, stammt aus dem Jahre 1892, hat aber nur für die Behandlung der Schwefel-Tellur-Erze in Australien weitere und erfolgreiche Einführung gefunden.

Die Fällung des aufgelösten Metalls aus der Cyanidlösung durch den elektrischen Strom nach dem Verfahren von SIEMENS & HALSKE wurde 1893 in Südafrika eingeführt und gelangte dort zu großer Bedeutung, wird aber, abgesehen von verschwindend wenigen Ausnahmen, heute nicht mehr benutzt. Die Verwendung von Zinkstaub als Fällungsmittel an Stelle von Zinkspänen stammt aus dem Jahre 1894 und hat gegenüber der Fällungsmethode durch Zinkspäne, u. zw. hauptsächlich in Amerika, erheblich an Boden gewonnen.

Die Cyanidlaugung von sulfidischem Erze oder Pochwerkskonzentraten ist noch wenig entwickelt und bildet ein fruchtbares Feld für weitere Verbesserungen.

Chemie des Cyanidverfahrens. Die chemischen Grundlagen der Cyanidlaugung sind nur während der ersten Jahre seit Erfindung des Verfahrens ziemlich eingehend untersucht worden. Nutzbringender ist die physikalische und mechanische Entwicklung der Methoden gewesen. Sie erstreckt sich auf Laugung, Rührung und Filtrierung sowie Einführung von neuen Vorrichtungen. Für die praktische Cyanidlaugung kommen Kalium- und Natriumcyanid (Bd. **III**, 497) in Betracht, sowie neuerdings das aus Calciumcyanamid und Natriumchlorid gewonnene rohe Natriumcyanid (Bd. **III**, 30, 482). Welches der beiden Salze sich besser für die Verwendung eignet, ist schwer zu sagen. Anfangs wurde Kaliumcyanid fast ausschließlich verwendet, weil damals Natriumcyanid nicht erhältlich war. Heute wird auf vielen Werken letzteres gebraucht, während einige Werke wieder zum Kaliumcyanid zurückgegriffen haben (vgl. *Chem.-Ztg.* **41**, 160 [1917]). Natriumcyanid absorbiert schneller Feuchtigkeit, auch bildet es löslichere Verbindungen als Kaliumcyanid, was bei der Fällung in den Zinkkästen störend wirken kann.

Die Lösungskraft des Cyanids hängt von dem Gehalte an *CN*-Radikal ab. Im *KCN* sind 40%, im *NaCN* 53,06% *CN* enthalten. In der Praxis bezeichnet man reines Kaliumcyanid als 100%ig und berechnet darnach den Cyangehalt alles anderen Cyanids, so daß reines Natriumcyanid als 132,65%ig angegeben wird.

Es wird jetzt allgemein angenommen, daß die Auflösung des Goldes durch Cyanidlösung nach folgender, als ELSNERsche Gleichung bekannter Reaktion stattfindet:

$$2\,Au + 4\,KCN + O + H_2O = 2\,KAu(CN)_2 + 2\,KOH.$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß zur Auflösung des Goldes Sauerstoff notwendig ist, was durch Versuche und in der Praxis bestätigt worden ist. Er wird der Lauge durch die Luft zugeführt, erforderlichenfalls durch Rühren mit Preßluft. Die Notwendigkeit, viel Sauerstoff zuzuführen, ist bei reinem Golderze gering, wächst aber mit dem Gehalte an Sulfiden. Von chemischen Oxydationsmitteln, welche beim Cyanidverfahren verwendet werden können, sind Natriumsuperoxyd, Kaliumpermanganat und Mangandioxyd die bekanntesten.

Die erforderliche Stärke der Lösung ist je nach dem Erze verschieden und wird zweckmäßig durch Laboratoriumsversuche mit frischer Cyanalkalilösung ermittelt. Im Betriebe werden allerdings deren Ergebnisse beeinträchtigt, da die Betriebslaugen schon goldlösende Cyanverbindungen enthalten. Versuche haben gezeigt, daß sich Gold in einer Lösung von 0,25% *KCN* sehr schnell auflöst, daß zwischen 0,1% und 0,25% der Auflösungsgrad nahezu konstant ist, bei Lösungen unterhalb oder oberhalb dieser Stärke aber geringer wird. Der geringere Wirkungsgrad von Cyanidlösungen mit über 0,25% *KCN* ist der Tatsache zuzuschreiben, daß die Menge des löslichen Sauerstoffs in einer Lösung mit wachsendem Cyanidgehalte sinkt. In der heutigen Praxis verwendet man Lösungen mit ungefähr 0,1% *KCN* und geht selten über eine Stärke von 0,2% *KCN* hinaus. Bei der Rührlaugung verwendet man Lösungen von 0,05–0,1%, bei der Behandlung von Konzentraten (Sulfiden) durch Rührlaugung Lösungen von 0,15–0,4% bzw. bei gewöhnlicher Laugung Lösungen von 0,2–0,75% *KCN*.

Bei Verwendung starker Lösungen ist naturgemäß der Verbrauch an Cyanid infolge der stärkeren Einwirkung auf die im Erze enthaltenen basischen Metalle

und andere cyanidverbrauchende Stoffe größer. Solche cyanidverbrauchenden Stoffe können z. B. Metalle, wie Kupfer oder Eisen, sein, welche ein Kaliumkupfercyanid bzw. Kaliumferrocyanid bilden, oder auch Säuren, welche die Entstehung von *HCN* herbeiführen. Derartige Substanzen beeinträchtigen die Auflösung des Goldes, erstens durch Zerstörung des Cyanids und zweitens durch Übergehen in die Lösung, wodurch diese in bezug auf die Auflösungsfähigkeit oder die Fällung des Goldes und Silbers unwirksam oder, wie man in der Praxis sagt, „faul" wird. Derartigen Wirkungen beugt man durch Aufbereitung, Waschen mit Wasser, durch Neutralisation, durch Zusatz von Kalk zum Erz oder zur Lösung vor. Durch Laboratoriumsversuche hat man festgestellt, daß durch Erwärmung der Cyanidlaugen eine höhere Extraktion erzielt werden kann. In der Praxis hat man infolgedessen in vereinzelten Fällen von dieser Tatsache Gebrauch gemacht; doch hat man keine höhere Extraktion erzielt, welche die Kosten der Erwärmung und den höheren Cyanidverbrauch infolge von Zersetzung und verstärkter Einwirkung auf basische Metalle und andere im Erze enthaltene Bestandteile ausgeglichen hätte. Einen großen Einfluß auf die Auflösung haben die Größe und die Gestalt, in welcher das Gold im Erze vorhanden ist. Sehr feine Goldteilchen werden schnell aufgelöst und erfordern nur eine schwache Lösung. In der Praxis hat sich herausgestellt, daß das Erz, welches Gold in verhältnismäßig grober Form enthält und nicht durch Amalgamation oder Aufbereitung entfernt worden ist, mit einer starken Lösung behandelt werden muß, um die Zeitdauer der Auflösung zu verringern.

Die Zerkleinerung porösen Erzes, in welches die Lösung eindringen kann, ist relativ unwichtig. Wenn das Gold verhältnismäßig grob ist, kann durch Zerkleinerung ein Teil der Fläche freigelegt werden und die Auflösung langsam nach innen fortschreiten, bis das ganze Metallstück herausgelöst ist. Sulfidische und tellurische Erze erfordern dagegen Feinzerkleinerung, um das eingeschlossene Gold freizulegen. Die Lauge muß stets genügend Sauerstoff und Cyanid zu wirksamer Auflösung besitzen. Ein Erz, welches reduzierende Stoffe enthält, macht sie deshalb durch Entziehung des erforderlichen Sauerstoffs schnell faul; in solchen Fällen muß die Beschickung durchlüftet oder, was in manchen Fällen zweckmäßiger ist, die faule Lösung durch eine frische, mit Luft beschickte Lösung ersetzt werden. Die für die Auflösung des Goldes erforderliche Zeit hängt von den verschiedensten Umständen, z. B. der Natur des Erzes, der Größe und Form der Goldteilchen, der Bindung der Metalle, dem Cyanidgehalte der Lösung und ihrem Volumengehalte ab. Bei der gewöhnlichen Laugung werden zur Auflösung 12^h bis zu mehreren Tagen, bei der Rührlaugung $3-18^h$ genügen.

Eignung eines Erzes für die Cyanidlaugung. Bezüglich der Untersuchung der Frage, welche Erze sich für die Cyanidlaugung eignen, teilt man zweckmäßigerweise die Erze in 3 Klassen ein, nämlich 1. reine Erze, welche keine Sulfide oder basischen Metalle und deren Verbindungen enthalten, 2. basische Erze, welche unveränderte Sulfide oder Verbindungen basischer Metalle enthalten, 3. oxydische Erze, entstanden durch Zersetzung ursprünglich basischer oder sulfidischer Erze.

Die reinen Erze eignen sich naturgemäß gut für die Cyanidlaugung, da sie wenig Cyanid verbrauchen, keine faulmachenden Substanzen in die Lösung überführen und ihr Gold sich leicht auflösen läßt. Erze, welche frische unveränderte Sulfide oder basische Metallverbindungen enthalten, lassen sich weniger gut durch Cyanidlaugung verarbeiten, u. zw. hängt dies teilweise von der Neigung der Sulfide und der Verbindungen zur Umwandlung und Zersetzung ab, wodurch Cyanid und Sauerstoff verbraucht und Substanzen in die Lösung überführt werden, welche diese faul machen und die Auflösungsfähigkeit und die Fällung des aufgelösten Goldes beeinträchtigen.

Metallisches Eisen ist in Cyanidlösungen viel weniger leicht löslich als Gold, so daß es, wenn es durch Verschleiß der Zerkleinerungsapparatur in den Erzbrei gelangt, keine merklich schäd-

lichen Wirkungen ausübt. Letzteres ist aber bei Eisenverbindungen, wie Eisenoxyd, Pyrit und insbesondere bei ihren Zersetzungsprodukten, wie Ferrosulfat und Schwefelsäure, der Fall, wobei das Eisen als Kaliumferrocyanid in Lösung geht. Schwefel wirkt schädlich, weil er Alkalisulfide bildet, welche unter Sauerstoffverbrauch in Sulfocyanide übergehen. Auch können sie unter Umständen Gold niederschlagen. Kupfer wird besonders in feinverteiltem Zustande von Cyanid leicht angegriffen, erhöht also den Cyanidverbrauch und kann nachdem es in Lösung übergegangen ist, bei der Fällung des Goldes Schwierigkeiten machen. Auch Blei wird von Cyanidlösung stark angegriffen, sehr wenig aber Bleiglanz, so daß Konzentrate mit 36% Bleiglanzgehalt mit Erfolg der Cyanidlaugung unterworfen werden können. Arsen wird von Cyanid sehr wenig angegriffen; infolgedessen kann man arsenhaltige Golderze im allgemeinen mit Erfolg der Cyanidlaugung aussetzen. Antimon scheint von Cyanid nicht angegriffen zu werden; doch lassen sich antimonhaltige Golderze schlecht der Cyanidlaugung unterwerfen, da sich durch die Zersetzung von Stibnit (Sb_2S_3) mit der Cyanidlösung wahrscheinlich Alkalisulfide bzw. Sulfocyanide und Cyanwasserstoffsäure bilden. Vorherige Röstung hat sich als vorteilhaft erwiesen. Auch auf Tellur wirkt Cyanid nicht oder in alkalischen Lösungen nur wenig ein; doch enthält Tellur das Gold in einer chemischen Verbindung, welche unter gewöhnlichen Umständen von Cyanid nicht gelöst wird, so daß die gewöhnliche Art der Cyanidlaugung nur eine geringe Ausbeute liefert. In Australien hat man die Schwierigkeiten durch Feinzerkleinerung und Erhöhung der auflösenden Wirkung durch Verwendung von Bromcyan überwunden. In Amerika pflegt man die Tellurerze vorher zu rösten und dadurch die Verbindung des Tellurs mit dem Gold zu zerstören, indem das Tellur verflüchtigt oder oxydiert wird. Das freigelegte Gold wird dann leicht von der Cyanidlösung aufgenommen. Metallisches Quecksilber wird so langsam von Cyanid aufgelöst, daß sich beim Amalgamieren in Cyanidlösung keine Schwierigkeiten ergeben. In alten Amalgamationsrückständen hat sich das enthaltene Quecksilber bereits zu Oxyd oder Chlorid umgesetzt, in welcher Form es leicht aufgelöst und in den Zinkfällkästen niedergeschlagen wird. Die Auflösung einer geringen Menge von Quecksilber ist förderlich, da es bei der Fällung durch Bildung von Quecksilbersulfid Alkalisulfide zerstört und mit Zink in den Zinkfällkästen ein galvanisches Element bildet und dadurch die Füllung begünstigt. Metallisches Zink wird leichter als Gold von Cyanidlösung aufgelöst; auf Zinkblende wirkt aber Cyanid wenig ein. Die Zersetzungsprodukte der Zinkblende, wie Carbonate und Oxyde, führen dagegen einen erhöhten Cyanidverbrauch herbei. Nickel und Kobalt haben eine ähnliche Wirkung wie Kupfer. Auf Mangan wirkt Cyanidlösung ein, wodurch der Cyanidverbrauch erhöht, sonst aber kaum eine schädliche Wirkung ausgeübt wird. Das in Lösung gegangene Mangan wird durch Oxydation oder Kalkzusatz als unlösliche Verbindung ausgefällt. Im Erz vorhandene organische Substanzen, Holzkohle u. dgl., haben Schwierigkeiten in bezug auf die Auflösung wie auch auf die Fällung wegen ihrer reduzierenden Wirkung zur Folge, indem der Cyanidverbrauch erhöht wird und eine Neigung zur Wiederausfällung der gelösten Metalle auftritt. Derartige Erze können durch Rösten oder durch Trocknen bei Luftzutritt in einen für die Cyanidlaugung besser geeigneten Zustand überführt werden. Aluminium und Magnesium können schädlich wirken, indem sie Cyanwasserstoffsäure freimachen, ein Übelstand, dem aber durch Zusatz von genügend Kalk oder Erhöhung der Alkalität der Lösung abgeholfen werden kann. Schädlich, d. h. Cyanalkali verbrauchend, wirken vor allem auch alle Säuren, die stärker sind als die schwache Cyanwasserstoffsäure. Hierzu gehört auch die Kohlensäure der Luft. Dieser schädlichen Einwirkung kann durch Kalkmilch, Alkalihydroxyd oder andere Basen vorgebeugt werden.

Kontrolle der Cyanidlaugen während der Durchführung des Verfahrens.

Aus dem vorstehend Gesagten geht hervor, wie wichtig für die erfolgreiche Durchführung des Cyanidverfahrens eine genaue Kontrolle des Betriebs ist. Auf einer gut geleiteten Cyanidanlage werden sämtliche Betriebslaugen auf ihren Gehalt an freiem Cyanid und Gesamtcyanid sowie an schützender Alkalität (s. S. 20) untersucht, damit festgestellt werden kann, welche Cyanidmenge den Auflösungslaugen zur Ergänzung des Verbrauchs und welche Kalkmenge zur Neutralisation zugeführt werden muß. Ferner analysiert man das Erz vor und nach der Behandlung, die Schlacken vom raffinierenden Goldschmelzen und das erschmolzene Gold, um festzustellen, ob man die maximale Ausbeute erzielt hat. Schließlich macht man auch Extraktions- und Siebproben mit dem Erz.

So einfach die Untersuchung der Cyanidlösungen erscheinen mag, so schwierig ist sie in der Praxis infolge der zahlreichen und komplexen Reaktionen, welche während der Behandlung auftreten. In erster Linie kommt die Feststellung des Gehalts an Cyanid der Lösung in Frage. Hierzu dient die Liebigsche Methode der Titration mit *n*-Silbernitratlösung bei Gegenwart von etwas Kaliumjodid als Indicator. Man verwendet 10 cm^3, von schwachen Lösungen 50 cm^3. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter der *n*-Silbernitratlösung gibt den Gehalt an freiem Cyanid an. Bei saurem Charakter des Erzes können die Cyanidlösungen teilweise unter Bildung von Cyanwasserstoffsäure zersetzt werden. Letztere wird in einer anderen Probe nach Zusatz von Alkalibicarbonat, $HCN + KHCO_3 = KCN + CO_2 + H_2O$, in derselben Weise titriert, so daß man aus der Differenz der beiden Titrationsresultate durch Multiplikation mit 0,415 (berechnet aus dem Verhältnis des Molekulargewichts von HCN und KCN) leicht den Gehalt an Cyanwasserstoffsäure berechnen kann.

Eine andere Methode zur Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure, welche in Abwesenheit von schützender Alkalität die Acidität ergibt, besteht in der Neutralisation des Cyanids durch Unschädlichmachung des Zinks und in der Bestimmung der Acidität mit *n*-Alkalilösung. Für diese Probe wird zu 10 cm^3 der Cyanidlösung die 1,5fache Menge von *n*-Silbernitratlösung, welche für die Probe auf Gesamtcyanid erforderlich ist, zugegeben, um alle leicht umsetzbaren Cyanide in neutrale Doppelsilbercyanide überzuführen. Hierauf werden ungefähr 5 cm^3 einer 5%igen Kaliumferrocyanidlösung zur Fällung des in Lösung befindlichen Zinks als Kaliumzinkferrocyanid und

etwas Phenolphthalein als Indicator zugegeben und, im Falle die Lösung tatsächlich sauer ist, mit n-Alkalilösung bis zur Rotfärbung titriert.

Die Titration mit Silbernitrat ist ungenau, weil das in Lösung befindliche Kaliumzinkdoppelcyanid zum Teil bei der Titration wie freies Cyanid wirkt, d. h. mittitriert wird.

Man arbeitet beim Cyanidprozeß gewöhnlich mit etwas schützender Alkalität der Cyanidlösungen, da sonst der Cyanidverbrauch (insbesondere durch die zerstörende Einwirkung des CO_2 der Luft) außerordentlich hoch, die Laugung infolge Faulwerdens der Lösung durch basische Metalle beeinträchtigt und eine schlechte Fällung in den Zinkkästen durch Bildung weißer Niederschläge von Zinkcyanid die Folge sein würden.

Sehr wichtig ist auch die Feststellung des Gehalts der Lösung an Gesamtcyanid [HCN, KCN und Doppelcyaniden, insbesondere von $K_2Zn(CN)_4$]. Man fügt zu 10—50 cm^3 der Cyanidlösung einige Tropfen Kaliumjodidlösung als Indicator und einige Kubikzentimeter n-Natronlauge hinzu, um das gebundene Cyanid in freies titrierbares Cyanid überzuführen:

$$K_2Zn(CN)_4 + 4\,KOH = 4\,KCN + Zn(KO)_2 + 2\,H_2O.$$

Hierauf wird mit n-Silbernitratlösung wie üblich bis zum Erscheinen einer dauernden Gelbfärbung titriert.

Diese Titration auf Gesamtcyanid ist von außerordentlich großer Bedeutung, da im Gegensatz zu früheren Annahmen festgestellt worden ist, daß nicht nur das freie Cyanid, sondern auch Kaliumzinkcyanid bei Gegenwart von Alkali goldauflösend wirkt. Vor der Verwendung einer übermäßig hohen Alkalität muß man sich hüten, da sie die Löslichkeit des Goldes und infolgedessen die Ausbeute verringert bzw. die Laugungsdauer erhöht. Wie der Verfasser festgestellt hat, ist diese Verringerung der Auflösungsgeschwindigkeit auf die geringere Aufnahmefähigkeit der Lösung für Sauerstoff infolge der durch den Alkaligehalt erhöhten Konzentration der Lösung zurückzuführen. Nach Ansicht des Verfassers genügt es aber, für die Kontrolle des Verfahrens während des Betriebs festzustellen, welcher relative Grad der Alkalität und welche Menge an lösendem Gesamtcyanid vorhanden ist. Diese Feststellungen sind sehr einfach und sehr genau zu erhalten, wenn man folgendermaßen arbeitet: Man gibt zu einer Probe der zu untersuchenden Cyanidlösung eine gemessene Menge n-Alkalilösung, um das gebundene Zinkcyanid in lösliches Cyanid überzuführen, und titriert nach Zusatz von Kaliumjodid als Indicator, wie oben angegeben, das Gesamtcyanid, fügt dann Phenolphthalein zu und titriert das Alkali mit einer n-Säurelösung zurück. Nach Abzug der vorher zugeführten Alkalimenge erhält man die in der Cyanidlösung vorhandene Menge schützenden Alkalis, welches man mit minus bzw. plus x % schützenden Alkalis bezeichnet, je nachdem weniger oder mehr Alkali vorhanden ist, als zur Wirksammachung alles an Zn gebundenen Cyans notwendig ist. Diese Methode liefert sehr genau übereinstimmende Resultate und ist infolge ihrer einfachen Durchführung für die Betriebspraxis sehr geeignet.

Von Wichtigkeit für die Kontrolle des Betriebsganges des Cyanidverfahrens ist ferner die Feststellung des Goldgehalts der Lösungen während der verschiedenen Phasen der Extraktion vor und nach der Ausfällung des Goldes. Hierfür dient jetzt ausschließlich die sog. CHIDDY-Methode. Sie hat infolge ihrer Einfachheit und ihrer genauen Resultate überall Eingang gefunden und ist auch vom Verfasser als vorzügliche Betriebsmethode erprobt worden. Zu einer größeren Probe der zu untersuchenden Lösung fügt man nach Erhitzung zum Kochen einige Kubikzentimeter einer klaren gesättigten Lösung von Bleiacetat und 0,5 g Zinkstaub und erhitzt einige Minuten. Hierauf gibt man 15 cm^3 Salzsäure zu und erwärmt weiter, bis das Aufhören der Gasentwicklung zeigt, daß das Zink aufgelöst ist. Das Blei hat sich nun als Schwamm ausgeschieden, der sich von der Lösung leicht trennen läßt. Das sämtliches Gold enthaltende Blei wird durch Zusammenpressen vom Wasser befreit, mit einem Stück Bleiblech eingehüllt und auf einer heißen Kapelle abgetrieben.

Vorbereitung der Cyanidlösungen für die Ausführung des Verfahrens.

In den Ausführungen des vorhergehenden Abschnitts ist bereits auf die Bedeutung der Alkalität der Cyanidlösungen hingewiesen worden. Zu der Tatsache, daß durch die Alkalität das an Zink in Form von Kaliumzinkdoppelcyanid gebundene Cyanid lösungsfähig gemacht wird, tritt noch der weitere Vorteil, daß das Cyanid der Lösungen vor dem Angriff durch die Kohlensäure der Luft geschützt wird. Ferner dient das Alkali zur Regeneration der Cyanidlösungen, indem es inaktive Substanzen zur Ausfällung bringt und so die Lösung rein und in einem für die Auflösung des Goldes vorteilhaften Zustande hält. In der Praxis wird die Alkalität hauptsächlich durch Zusatz von Kalk herbeigeführt, da er verschiedene Vorzüge vor anderen Alkalien hat. Diese Vorteile bestehen hauptsächlich in seiner Billigkeit und darin, daß er mit den erwünschten chemischen Wirkungen gleichzeitig physikalische Eigenschaften verbindet, welche für das Absetzen der Schlämme bei den noch zu beschreibenden Einzelheiten des Cyanidverfahrens von Bedeutung sind. Der Kalkgehalt bzw. die Alkalität spielen auch eine bedeutende Rolle

bei der Ausfällung des Goldes aus den Lösungen durch Zink. In schwachen Cyanidlösungen ist das Zink in Form von $Zn(OH)_2$ oder $Zn(CN)_2$ vorhanden, welche in Wasser unlöslich und in schwacher Cyanidlösung nur schwer löslich sind. In starken Cyanidlösungen kann man das Zink als in Form von $K_2Zn(CN)_4$ und in alkalischen Lösungen als $Zn(OK)_2$ annehmen, welche beide sehr leicht löslich sind. Bei schwachen Cyanidlösungen werden die zur Fällung dienenden Zinkmassen mehr oder weniger mit Zinkhydroxyd und Zinkcyanid überzogen, so daß die Ausfällung des Goldes dann stark beeinträchtigt wird. Diese Erscheinung macht sich in den Zinkfällkästen durch das Auftreten weißer Niederschläge bemerkbar, welche hauptsächlich aus Zinkhydroxyd und Zinkcyanid bestehen. Bei Anwesenheit von schützendem Alkali in der Lösung treten diese schädlichen Erscheinungen nicht auf.

Was die Menge des zuzugebenden Kalks anbetrifft, so ist sie je nach dem zu verarbeitenden Erz und der zu verwendenden Methode der Cyanidlaugung verschieden. Es herrscht in der Betriebspraxis das Bestreben vor, nur mit einer geringen Menge schützenden Alkalis zu arbeiten, und dementsprechend wird letzteres gewöhnlich zwischen 0,005 und 0,025% gehalten. Die Art der Zugabe des Kalks ist sehr verschieden. Man kann ihn schon dem Erz in den Vorratsbehältern zugeben oder in Form von Kalkmilch den Zerkleinerungsmaschinen zuführen. Wenn man das Erz mit Lösung zerkleinert oder wenn das zur Naßzerkleinerung erforderliche Wasser im Kreislauf wieder verwendet wird, so ist die Zugabe in die Feinzerkleinerungsmaschinen sehr vorteilhaft, da dann der Kalk schon auf die Stoffe im Erz wirken kann, welche den Cyanidverbrauch erhöhen würden. Doch veranlassen technische Schwierigkeiten häufig, den Kalk erst nach der Zerkleinerung, unmittelbar bevor die Erztrübe in die Cyanidbehälter läuft, zuzugeben. Wenn Laugebottiche mit trockenem Erz gefüllt werden, so gibt man ihn nicht in Form von Kalkmilch, sondern trocken in kleinen Mengen zu, damit eine gute Mischung in der Beschickung erzielt wird. Auch kann man den Kalk in den Vorratsbehältern für die Cyanidlösungen zugeben. Hiergegen hat man aber oft den Einwand gemacht, daß man einer bestimmten Menge der Lösung eine außerordentlich hohe schützende Alkalität gerade dann gibt, wenn vielleicht eine niedrige Alkalität zweckmäßig ist.

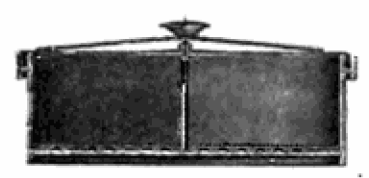
Untersuchung des Erzes vor der Laugung. Vor Beginn der Cyanidlaugung ist natürlich, wie schon oben kurz bemerkt, eine eingehende Untersuchung des Erzes in chemischer und physikalischer Hinsicht notwendig. Diese Untersuchung hat sich auf die Natur und die Zusammensetzung des Erzes, auf die Form, in welcher das Gold im Erz anwesend ist, auf die Notwendigkeit einer Röstung, der Waschung mit Wasser, der Durchlüftung, der Entfernung von Cyanid verbrauchenden Substanzen, der eventuellen Aufbereitung zu erstrecken. Auch müssen Amalgamationsversuche gemacht werden. Aus diesen Untersuchungen muß sich auch ergeben, welche Menge von Kalk oder anderen Neutralisationsmitteln erforderlich ist, welche Stärke der Cyanidlösung für die Laugung am besten geeignet, welcher Cyanidverbrauch zu erwarten ist, und wieviel Zeit die Auflösung des Goldes in Anspruch nimmt, welcher Grad der Zerkleinerung für eine wirtschaftliche Extraktion notwendig ist, und welchen Einfluß auf die Extraktion die durch Siebproben zu ermittelnden Gehalte an verschiedenen Korngrößen haben, wie groß die Neigung des Erzes zur Schlammbildung bei der Zerkleinerung und wie hoch die Perkolationsfähigkeit des zerkleinerten Erzes ist. Auf die Einzelheiten dieser Untersuchungen kann hier nicht näher eingegangen werden; doch ist ihre Erwähnung notwendig, da sie für die wirksame Durchführung des Verfahrens von Wichtigkeit sind. Nach diesen Vorbetrachtungen soll nun die Durchführung des Cyanidverfahrens im praktischen Betriebe selbst behandelt werden.

Ausführung der Cyanidlaugung.

Die einfachste Art der Anwendung des Cyanidprozesses besteht in der Laugung des goldhaltigen Materials durch Perkolation. Diese Art der Anwendung des Cyanidprozesses ist von großer Bedeutung für die Aufarbeitung der Amalgamationsrückstände geworden, welche man früher in Gruben oder Teiche laufen ließ, aus denen ein Teil der Schlämme mit dem Wasser abfloß, während der größere Teil mit den Sanden zurückblieb. Die Behandlung dieser Rückstände durch einfache Überführung in Laugebottiche und Zuführung der Cyanidlösungen machte große Schwierigkeiten, weil die Rückstände ein sehr ungleichmäßiges

Produkt in bezug auf ihre Korngröße darstellten. An der Stelle, wo der Einlauf der Rückstände in die Haldengrube stattgefunden hat, hat sich naturgemäß der schwere Sand abgesetzt, während das übrige Material je nach der Korngröße weitergeführt und später abgelagert worden ist, so daß die Schlämme am weitesten geführt worden sind. Letztere können durch Perkolation naturgemäß nicht gelaugt werden, es sei denn, daß sie mit den Sanden innig gemischt werden. Man hat dies durch gründliches Durchschaufeln zu erreichen versucht. Bei der einfachen Laugung solchen Materials durch Perkolation hat man gute Resultate erzielt, wenn es sich um Rückstände mit Schlämmen aus quarzigem Erz handelte. Sobald aber die Schlämme in der Hauptsache toniger Art waren, macht die Perkolations- oder Sickerlaugung Schwierigkeiten.

Außer auf diese alten Rückstände wird das Verfahren der direkten Sickerlaugung noch auf trocken zerkleinertes Erz angewendet. Es wird durch Wagen oder Transportbänder direkt in die Behälter übergeführt. Das Erz wird selten feiner als auf eine Siebgröße von 40 Maschen pro englischen Zoll zerkleinert und kann, da Sande und Schlämme in ihm in homogener Mischung vorliegen, durch Perkolation gelaugt werden. Die Trockenzerkleinerung hat sich aber im Vergleich zu der Naßfeinzerkleinerung als sehr unökonomisch erwiesen, so daß man mehr und mehr von ihr abgekommen und zur Naßzerkleinerung übergegangen ist.



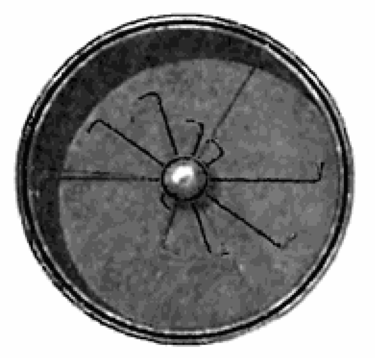


Abb. 10. Bottich für Perkolationslaugung mit Verteiler.

Die Naßzerkleinerung ist in dem Kapitel Amalgamation (s. S. 9 ff.) bereits eingehend beschrieben worden; sie geht jetzt fast allgemein in Verbindung mit der Amalgamation der Cyanidlaugung voraus. Wenn man die direkte Perkolation für die Behandlung der von der Amalgamation kommenden Erztrübe anwendet, so wird sie durch einen rotierenden Verteiler nach BUTTERS und MINE, ein Rohrsystem, das wie ein SEGNERsches Wasserrad wirkt, in den Laugebehälter überführt. Ein Behälter mit einem derartigen Verteiler ist in Abb. 10 wiedergegeben. Ursprünglich ließ man den Brei ohne Klassierung durch den Verteiler in den Behälter laufen und das überflüssige Wasser und einen Teil der Schlämme über den Rand in eine ringförmige Rinne ablaufen. Bei dieser Art der Ausführung wurde aber eine große Menge Schlämme mit den Sanden abgesetzt. Die Ablagerung der Schlämme war von der Mitte zum Umfang ungleichmäßig infolge der nach dem Rande führenden Strömung. Die Folge dieser ungleichmäßigen Füllung war eine schlechte Laugung. Infolgedessen läßt man jetzt den Erzbrei erst durch Spitzkästen oder mechanische Klassierapparate laufen, durch welche möglichst viel Schlamm entfernt wird. Die Scheidung von Sanden und Schlämmen in dieser Weise ist aber noch nicht vollkommen, und es ist klar, daß es für eine vollständig befriedigende Perkolation erforderlich ist, die Sande vollkommen von Schlämmen zu befreien. Dies wird durch die Anwendung des DORR-Klassierapparats erreicht, der in Bd. I, 779, dargestellt und eingehend beschrieben ist.

Die Sickerlaugung der Sande wird in runden oder rechteckigen Behältern aus Holz, Beton, Eisen oder Stahl durchgeführt. Wenn Holz verwendet wird, so wird es mit einem Anstrich von Paraffin oder einer Mischung von Asphalt- und Kohlenteer versehen. Gemauerte Behälter oder Betonbottiche werden wegen ihrer großen Kosten nicht häufig gewählt, und Holzbottiche leiden sehr durch Verwitterung und das abwechselnde Füllen und Entleeren. Infolgedessen werden hauptsächlich Eisen- oder Stahlbottiche benutzt, die aber nur zuweilen innen mit einem Teeranstrich

versehen werden, da man einen Einfluß des Eisens auf die Cyanidlösungen kaum feststellen kann. Die Dimensionen der Bottiche sind verschieden. Die Laugebottiche der Werke von SIMMER und JACK, Transvaal, haben 12 *m* Durchmesser bei 4,2 *m* Höhe und fassen 600 *t*. Wenn ein Material vorliegt, bei welchem die Perkolation schwierig ist, so wird eine geringe Tiefe des Bottichs bei sehr großem Durchmesser gewählt.

Der Bottich hat einen falschen Boden aus einem Rahmenwerk von Holzbrettern mit zahlreichen Löchern, welcher von Baumwollstoff, Kanevas oder Cocosmatte bedeckt ist, so daß die durchsickernde Lauge klar abfiltriert werden kann. Aus dem Rahmen unterhalb des falschen Bodens führt eine Rohrleitung ab, durch welche die Lauge mittels Vakuumpumpe in die Zinkfällkästen überführt wird. Holz oder Eisen werden von der Lauge nicht angegriffen, zum Unterschied von Messing- und Bronzeteilen. In dem Boden des Laugebottichs sind, durch den Filterrost hindurchragend,

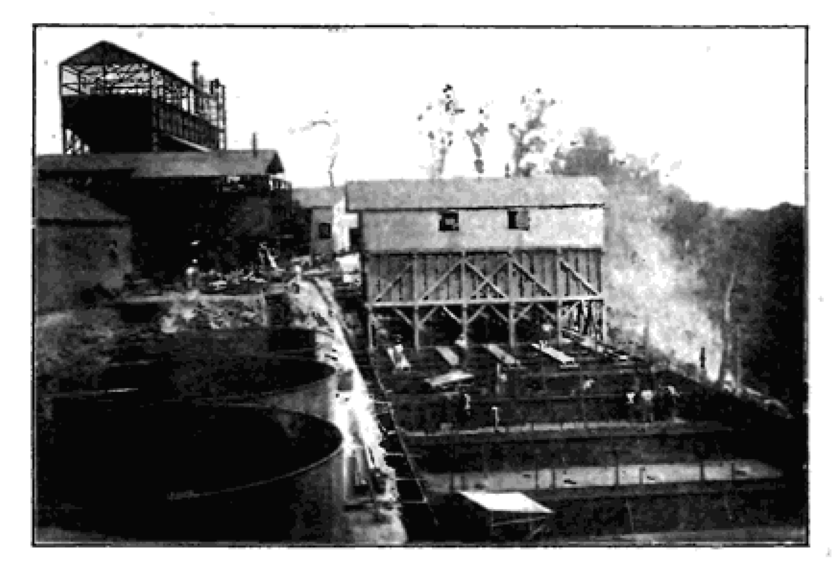


Abb. 11. Cyanidanlage der ABBONTIAKOON BLOCK I LTD. mit Laugebottichen für Sande im Bau.

mehrere Entleerungstüren, die sog. Verschlüsse, angebracht, durch welche die Sande nach der Laugung herausgeschaufelt und dann auf die Halde gebracht werden können.

In Abb. 11 ist eine im Bau befindliche Cyanidanlage der ABBONTIAKOON BLOCK I LTD., Tarkwa, Goldküste, wiedergegeben. In der Abbildung sind die eisernen rechteckigen Laugebehälter mit den Verschlußöffnungen deutlich zu erkennen. Die 3 großen, runden, erhöht liegenden eisernen Behälter dienen zur Aufnahme der für die Laugung bestimmten Lösungen, u. zw. ist ein Behälter für starke, ein zweiter für mittelstarke und der dritte für schwache Cyanidlösung vorgesehen.

Mitunter wird die Entleerung der Laugebottiche auch durch drehbare Entleerungspflüge bewirkt, die den Sand mittels pflugartig angeordneter Schaufeln nach der Mitte des Bottichs befördern und durch ein in die Sandmasse gebohrtes Loch auf Förderbänder schütten. Was nun die Laugung selbst anbetrifft, so wurde sie früher direkt in demselben Bottich ausgeführt, in welchen die Sande durch den Verteiler bzw. nach Passieren der Klassierapparatur eingefüllt worden sind. Dies erschien schon deshalb zweckmäßig, weil dadurch die Anlage einfach und bei Vermeidung wiederholten Transports der Sande billig erschien. Da sich aber der Sand in diesen Bottichen unter dem Wasser sehr leicht ablagert, erfolgt die Laugung infolge mangelnden Sauerstoffs besonders in den unteren Schichten langsam. Infolgedessen wird schon seit längerer Zeit fast überall die Behandlung der Sande in einer zweiten Reihe von Bottichen ausgeführt. Durch die Entleerung der Sande aus den ersten Bottichen in die zweiten Bottiche erhält man eine lockere, luftgetränkte Masse,

durch welche die Lauge gut durchsickert und eine wirksamere Auflösung des Goldes bei kürzerer Laugezeit erzielt. Zweckmäßigerweise wird die Reihe der zweiten Bottiche unterhalb der ersten Reihe, der Sammelbottiche, angeordnet, so daß die Sande aus diesen direkt in die Laugebottiche geschaufelt werden können. Oder man führt unter den Sammelbottichen Förderbänder entlang, welche die Sande aufnehmen und in die Laugebottiche führen, so daß stets einer von diesen mit den Sanden gefüllt werden kann. Man füllt die Bottiche bis auf mehrere *cm* unterhalb des oberen Randes, so daß die Oberfläche der Beschickung nach Zufließen der Lauge ungefähr 30 *cm* unterhalb des Bottichrandes steht. Nach Zufließen der Lauge schrumpft die Beschickung um 10—19% zusammen. Das Erz soll so trocken wie möglich chargiert werden, doch machen ein paar Prozent Feuchtigkeit für die nachfolgende Laugung wenig aus.

Die Beschickung ist jetzt für die Laugung fertig. Wenn lösliche Salze anwesend sind, so ist ein vorhergehendes Waschen mit Wasser erforderlich; sind zersetzte Pyrite anwesend, so ist aus den oben erörterten Gründen die Behandlung mit alkalischer Lauge notwendig. Zuweilen wird nach der Waschung mit Wasser zuerst eine schwache Cyanidlauge zugegeben, um das Waschwasser zu verdrängen und um die starke Cyanidlösung nicht unnötig zu verdünnen. Hierauf wird die starke Lauge zugeführt. Man läßt die Laugen durch Rohre von 10—15 *cm* Durchmesser auf die Oberfläche der Beschickung fließen, indem man sie zuweilen durch einen großen Kasten mit durchlochtem Boden verteilt, um die aufwühlende Wirkung des Laugestroms beim Auffließen auf das Erz zu vermeiden. Die untere Abzugsöffnung des Bottichs wird vor Hinzugabe der Laugen geschlossen und erst geöffnet, wenn die Lauge ungefähr 7—8 *cm* über der Oberfläche der Beschickung steht. Häufig läßt man die starke Lauge einige Stunden lang mit dem Erz in Berührung, bevor man die Sickerung anfangen läßt. Die Zeitdauer der Behandlung mit starker Lauge beträgt häufig ein oder zwei Tage. Nach dem Abfließen wird sie jetzt gewöhnlich sofort den Zinkfällkästen zugeführt; früher aber wurde sie häufig wieder heraufgepumpt und vor der Ausfällung nochmals durch die Beschickung oder in einen zweiten bzw. dritten Laugebottich geführt. Dies hat den Vorteil, daß die Lauge goldreicher wird und man bei der Fällung einen reineren Niederschlag bei geringerem Cyanidverbrauch erhält, und daß gleichzeitig die durch die Fällkästen laufenden Laugemengen geringer sind. Nach dem Abfließen der starken Lauge führt man die schwache Lauge hinzu. Ihre Menge ist häufig $1^1/_2$—2mal so groß wie die Menge der starken Lauge, zuweilen aber auch geringer. Das vollständige Abziehenlassen der starken Lauge vor Zugabe der schwachen Lauge hat den Zweck, der Beschickung wieder Luftsauerstoff zuzuführen, wodurch eine bessere Auflösung des noch ungelösten Goldes durch die schwache Lauge ermöglicht wird. Nach der Laugung mit schwacher Lauge erfolgt gewöhnlich noch eine Waschung mit Wasser.

Auf die zur Kontrolle des Betriebes auszuführenden Proben ist bereits oben ausführlich eingegangen worden. Der die Aufsicht führende Ingenieur läßt bei einem gut geleiteten Betrieb zweckmäßigerweise alle 2—6h Proben von den abfließenden Laugen entnehmen, welche auf Gehalt an Cyanid, schützendem Alkali und Gold zu untersuchen sind. Auch muß der Gehalt an Cyanid und schützendem Alkali der auffließenden Laugen bestimmt werden. Die Resultate werden vergleichsweise zusammengestellt, damit man sich von dem wechselnden Gehalt der Lösungen an Cyanid und Gold während der verschiedenen Perioden ein Bild machen kann. Auch von der Beschickung werden zweckmäßig alle paar Stunden während der Periode, während welcher man die hauptsächlichste Auflösung des Goldes annehmen kann, Proben entnommen. Diese Proben müssen sofort gewaschen werden, um zu verhindern, daß eine weitere Auflösung erfolgt, welche bei dem Zutritt von Luft naturgemäß bei erst teilweise gelaugtem Erz schnell stattfindet und zu falschen Schlüssen führen kann. Aus den Ergebnissen der Untersuchung dieser Proben erkennt man die fortschreitende Auflösung des Goldes und kann daraus einen Schluß auf die Zeitdauer ziehen, während welcher man zweckmäßig die starke Lauge einwirken läßt. Ferner zeigen die Resultate der Proben in bezug auf ihren Gehalt an schützendem Alkali in den verschiedenen Perioden, ob die richtige Menge von Kalk verwendet wurde.

Was den Gehalt der Laugen an Cyanid anbetrifft, so arbeitete man früher mit starken Laugen, welche 0,25—0,35% *KCN*, und mit schwachen Laugen, welche 0,05—0,15% *KCN* enthielten. Aber schon 1895 hat CALDECOTT (Proc. Chem. Met.

Soc. of S. Africa, **1896**, 293) durch Versuche nachgewiesen, daß solche starken Lösungen nicht erforderlich sind. Die Resultate seiner Versuche sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben.

		I	II	III	IV	V
Gehalt an Cyanid in %	1. vor der Laugung	0,041	0,110	0,373	1,021	3,333
	2. nach der Laugung	0,010	0,068	0,277	0,860	3,020
Cyanidverlust (lb. pro *t*)		0,34	0,48	1,1	1,9	3,6
Ausbeute in %		83	84	83	85	83

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Ausbeute bei Verwendung schwacher Laugen nicht sinkt, der Cyanidverlust aber erheblich geringer ist.

Der während der Durchführung des Prozesses erfolgende Cyanidverlust wird täglich durch Zusatz frischen Cyanids ersetzt, indem die errechnete Gewichtsmenge an Cyanid in Wasser zu einer 10—25%igen Lösung aufgelöst und den Vorratsbehältern für die Laugen zugeführt wird. Als solche werden jetzt allgemein große Stahlbehälter verwendet.

Von den ausgelaugten Rückständen werden Proben für den Probierer in der Weise entnommen, daß ein Eisenrohr mit Handgriff an mehreren Stellen des Bottichs von oben senkrecht durch die Beschickung gebohrt, mit dem Handgriff herumgedreht und mit der enthaltenen Sandmasse herausgezogen wird. Wenn das Probierresultat einen verhältnismäßig hohen Goldgehalt aufweist, so werden Proben von den einzelnen Stellen des Bottichs gesondert entnommen und untersucht, um festzustellen, ob die Sickerung ungleichmäßig war. Die so erhaltene Probe des Rückstandes wird geteilt und der eine Teil durch Dekantation mit Wasser gewaschen. Der Unterschied im Goldgehalt zwischen der gewaschenen und der ungewaschenen Rückstandsprobe zeigt an, welche Menge von aufgelöstem Gold durch schlechtes Waschen der Beschickung verlorengegangen ist. Die so verloren gehenden Mengen an Cyanid und aufgelöstem Gold können auch ermittelt werden, indem man 300 *g* des Rückstandes mit Wasser anrührt, mehrere Minuten rührt, das Wasser abzieht und einen aliquoten Teil auf Gold untersucht.

Was die Laugeverfahren für Goldkonzentrate betrifft, d. h. Pyrite, welche das Gold fast ohne Ausnahme im gediegenen Zustande, nicht als Sulfide, eingeschlossen enthalten, so ist das Laugeverfahren für sie im allgemeinen das gleiche. Früher wurden die Konzentrate vor der Cyanidlaugung häufig durch Rösten vom Schwefel befreit und dann erst der Cyanidlaugung unterworfen. Man ist aber jetzt fast überall von der vorhergehenden Röstung abgekommen und laugt die goldhaltigen Pyrite direkt, da es sich herausgestellt hat, daß man bei genügender Feinzerkleinerung das Erz in einen Zustand überführen kann, in welchem das Gold in befriedigender Weise durch die Cyanidlaugung gelöst wird, wenn man stärkere Cyanidlösungen und eine längere Laugedauer anwendet. Letztere beträgt für Pyrite 8—30, für Sande 4—8 Tage. Die Laugemengen, die zum Lösen erforderlich sind, sind nach obigen Ausführungen verschieden und bewegen sich zwischen 1—2 m^3 pro 1 *t* Sande.

Auf einer Transvaalgrube (*Metall u. Erz* **1913**, 705) wird z. B. das Verfahren in folgender Weise ausgeführt. Auf 100 *t* Pyrite bzw. Sande werden aufgegeben:

A. Pyrite. Im Setzbottich: 7,5 m^3 0,06%ige Lauge, 17 m^3 0,2%ige Lauge und 17 m^3 0,1%ige Lauge, worauf das Trockenlaufen und Umschaufeln erfolgt.

Im Laugebottich: 50 m^3 0,15%ige Lauge, 125 m^3 0,07%ige Lauge und 10 m^3 Wasser. Laugedauer 25—30 Tage.

B. Sande. Im Setzbottich: 4 m^3 0,06%ige Lauge, 8 m^3 0,2%ige Lauge und 8 m^3 0,1%ige Lauge. Trockenlaufen, Umschaufeln.

Im Laugebottich: 20 m^3 0,15%ige Lauge, 70 m^3 0,07%ige Lauge und 5 m^3 Wasser. Laugedauer 5 Tage.

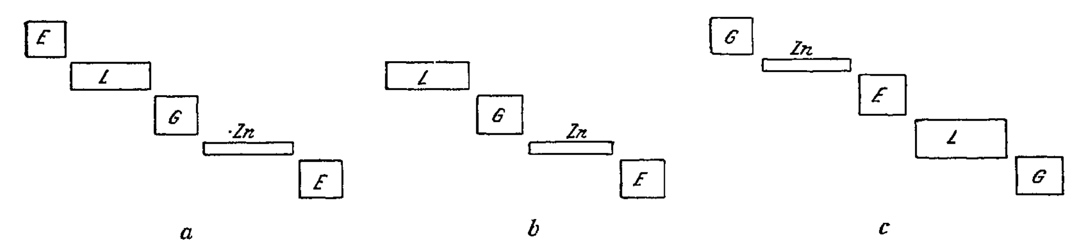


Abb. 12. Anordnungen von Cyanidlaugereien für Sande.
E = Entgoldete Lösung; *G* = Goldlösung; *Zn* = Zinkfällkästen; *L* = Laugebottiche.
a Schema der üblichen Anordnung; *b* Schema einer anderen Anordnung; *c* Schema der in Abb. 11 dargestellten Cyanidanlage.

Die Anordnung einer Laugeanlage für Sande wird sich in der Hauptsache nach den topographischen Verhältnissen der Örtlichkeit richten. In Abb. 12*a* ist die übliche Anordnung einer Cyanidlaugeanlage schematisch angegeben. Die nächsten Abbildungen stellen Anordnungen dar, wie sie auch zuweilen vorkommen; so ist z. B. die in Abb. 11 wiedergegebene Cyanidanlage nach dem Schema der Abb. 12*c* angeordnet.

Die Laugung von Schlämmen nach dem Cyanidverfahren.

Von außerordentlicher Bedeutung ist das Cyanidverfahren insofern für die Goldgewinnung geworden, als es die Möglichkeit gibt, auch die Schlämme wirtschaftlich zu entgolden und die Goldausbeute dadurch außerordentlich zu steigern. Vor Erzielung dieses Erfolges mit dem Cyanidverfahren wurden Hunderttausende von *t* von Schlämmen in den Gegenden der Goldgewinnung aufgehäuft, da ihre Undurchdringlichkeit die Sickerlaugung, wie sie für die Sande angewendet werden konnte, unmöglich machte. Während die Sande eine krystallinische Form haben und in der Hauptsache Quarznatur besitzen, sind die Schlämme amorph und in der Hauptsache tonartig. Die Schlämme bestehen gewöhnlich aus einem Silicat von Aluminium, Eisen oder alkalischen Erden. Schlämme entstehen am wenigsten bei der Zerkleinerung von hartem krystallischen Quarz, sondern hauptsächlich bei der Zerkleinerung talkiger, toniger, feldspatartiger, oxydischer Erze oder von Erzen, welche Kaolin, Alaunstein und Limonit enthalten. Der Schlammgehalt von zerkleinertem Erz wächst natürlich mit dem Grade der Feinzerkleinerung. Der beim Zerkleinern von hartem Quarz erzeugte Schlamm hat anscheinend gewisse krystalline Eigenschaften, da er sich schneller absetzt und leichter durchdringlich ist als der bei der Zerkleinerung von tonigem Erz erzeugte Schlamm. Häufig werden beträchtliche Mengen von feinem Sande durch einen Überzug von Schlamm oder kolloidem Material im Erzbrei in Suspension gehalten.

Als Schlämme bezeichnet man häufig ohne Rücksicht auf ihre krystallinen oder amorphen Eigenschaften denjenigen Teil des zerkleinerten Erzes, welcher durch ein Sieb von 200 Maschen pro englischen Zoll fällt. Es ist aber in der Praxis doch erforderlich, einen Unterschied zwischen sandigen Schlämmen und wirklichen Schlämmen zu machen, da manche der nachfolgend behandelten Prozesse bzw. Rührmaschinen und Filter besser für die eine als für die andere Klasse von Schlämmen geeignet sein können.

Für die richtige Anwendung der Verfahren zur Behandlung von Schlämmen, insbesondere des Dekantationsverfahrens, sind folgende Betrachtungen sehr wichtig. Durch Zusatz einer oder verschiedener Säuren, Alkalien oder neutraler Salze zu Wasser, welches Schlämme in Suspension enthält, wird bewirkt, daß die suspendierte Substanz koaguliert und sich viel schneller und zu einem geringeren Volumen als sonst absetzt. Beim Cyanidverfahren wird zur Bewirkung dieses Absetzens ausschließlich Kalk zugesetzt, aus Gründen, welche bei der Behandlung der Chemie des Prozesses oben bereits berührt worden sind. Die erforderliche Menge Kalk für den praktischen Betrieb kann durch Laboratoriumsversuche festgestellt werden. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß diejenige Menge gewählt werden muß, welche die Absetzung der Schlämme zu einem geringsten Volumen am schnellsten und wirtschaftlichsten bewirkt. Infolgedessen ist die angewendete Menge von Kalk bei den verschiedenen Anlagen verschieden und wechselt von geringen Bruchteilen eines Prozents bis zu 1% des Erzgewichts.

Die Niederschlagung von Schlämmen durch Kalk ist als Ausflockung eines Kolloids durch einen Elektrolyten zu erklären. Der Absetzungsgrad nimmt mit der Dichte oder Viscosität des Breies ab. Ein sehr dünner Schlammbrei setzt sich zuerst schnell ab und hinterläßt eine klare Lösung; doch wird der Absetzungsgrad bzw. die Abwärtsbewegung von der Scheidungslinie zwischen Schlammbrei

und klarer Lösung allmählich langsamer, da der darunter befindliche Schlammbrei dicker und dichter wird und der noch nicht abgesetzte wirkliche Schlamm sich durch die gebildeten Schichten abwärts bewegen muß. Es ist klar, daß sich der Schlamm in einem hohen Behälter von geringem Durchmesser viel langsamer absetzen wird als in einem niedrigen Behälter gleicher Fassung mit entsprechend größerem Durchmesser. Man wird also beim Dekantieren flache Behälter von großem Durchmesser tiefen Behältern von kleinem Durchmesser vorziehen.

Um die Abmessungen der Behälter zu errechnen, ist es erforderlich, mit jeder zu verarbeitenden Schlammtrübe Versuche auszuführen, um festzustellen, bis zu welcher Konsistenz sie sich in bestimmten Zeiträumen zum Absetzen bringen, d. h. verdicken, läßt. Man nimmt zu diesem Zweck ein Glasgefäß und füllt eine gemessene Menge Trübe, deren Gehalt an festen Bestandteilen man vorher ermittelt hat, und rührt stark um. Sodann mißt man in gleichen Zeitabschnitten die jeweilige Höhe der Schlammtrübe, über welcher sich inzwischen klares Wasser ausgeschieden hat. Derartige Beobachtungen, in ein Koordinatensystem eingetragen, ergeben ungefähr das beistehende Bild (Abb. 13). Dieses zeigt, daß nach einer gewissen Zeit die Trübe eine Konsistenz erreicht hat, die praktisch genommen das Maximum bedeutet; denn das noch in der verdickten Trübe selbst enthaltene Wasser kann den durch ihre eigene Schwere niedersinkenden Schlammteilchen nicht mehr weichen, da die zu überwindenden Fließwiderstände zu groß geworden sind. Dieses empirisch gefundene Verhältnis von Konsistenz zu Zeitdauer gibt uns die wichtigsten Zahlen in die Hand, Entschlämmungs- oder Entwässerungsapparate zu berechnen (*Metall u. Erz* **1914**, 119).

Beaufschlagungsmenge pro 1 $mm = \frac{q}{t}$. Erforderlicher Inhalt für $Q\ m^3$/Min. $= Q x t = J$. Geklärte Wassermenge pro $1' = \frac{Q \cdot h}{H}$.

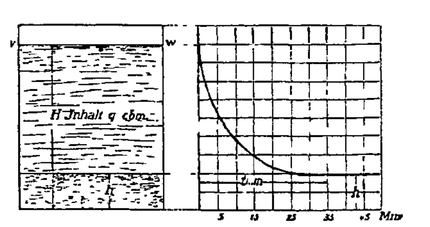


Abb. 13. Versuche zur Ermittlung des Absetzungsgrades zur Schlammtrübe.

In der Praxis des Cyanidverfahrens kommen für die Behandlung der Schlämme 3 Arten von Material in Frage, u. zw. eigentliche Schlämme, sandige Schlämme, welche noch die bei der Zerkleinerung entstandenen feineren Sande enthalten, und schließlich das All-Sliming-Material, welches durch die vollständige Schlammzerkleinerung gewonnen worden ist.

Für die Verarbeitung dieser 3 Gattungen werden zwar grundsätzlich nicht verschiedene Verfahren gewählt, doch zieht man vor, bei Anwendung des Dekantationssystems nur eigentliche Schlämme zu verarbeiten, weil die Sande besser in einer Perkolationslaugeanlage behandelt und ausgewaschen werden können. Wenn die Verarbeitung durch ein Filtrierverfahren erfolgt, so ist es zweckmäßig, mit den Schlämmen gleichzeitig die Sande oder einen Teil von ihnen zu verarbeiten, da sich sandige Schlämme leichter als reine Schlämme handhaben lassen.

Je nachdem, welches Verfahren gewählt wird, muß vorher eine mehr oder weniger vollkommene Trennung von Sanden erfolgen. Die Ausführungsarten dieser Trennung sind bereits oben behandelt worden, so daß jetzt direkt auf die Weiterbehandlung der Schlämme eingegangen werden kann.

Gleichgültig, ob Dekantation oder Filtration bei der Behandlung der Schlämme gewählt wird, stets geht diesen Verfahren die Rührlaugung voraus, und vor der Rührlaugung ist eine Entwässerung bzw. Verdickung des Schlammbreies erforderlich. Von den Klassierapparaten läßt man infolgedessen den Schlammbrei in Schlammverdickungsapparate laufen. Diese arbeiten nach dem Absetzprinzip und haben hie und da konischen Boden, wo der verdickte Schlammbrei ausgetragen oder durch mechanische Mittel entfernt wird. Vor Eintritt in die Verdickungsapparatur wird gewöhnlich dem Schlammbrei Kalk zugegeben, um etwaige Säure zu neutralisieren und das Absetzen zu beschleunigen. Ein mit Erfolg eingeführter Apparat ist der ununterbrochen arbeitende Schlammverdickungsapparat der DORR G. M. B. H. (Bd. **I**, 780 ff.).

Der verdickte Schlammbrei wird nun entweder ununterbrochen oder intermittierend in die Rührlaugungsbehälter übergeführt, welche nach der Beschickung einen Zusatz von Kalkmilch bzw. von Cyanid erhalten, um die Lösung auf den

erwünschten Kalk- und Cyanidgehalt zu bringen. Gegebenenfalls wird auch eine Bleiacetatlösung zugegeben, um etwa gebildete Alkalisulfide auszufällen. Schließlich wird ev. weitere Lösung zugeführt, um die Beschickung auf das gewünschte Verhältnis von Lösung zum Schlammbrei zu bringen. Wenn die Zerkleinerung mit Lösung erfolgt ist, so braucht die Verdickung nur bis zu der für die Rührlaugung gewünschten Konsistenz zu erfolgen, so daß keine weitere Lösung zugeführt zu werden braucht. Die Menge der Lösung im Verhältnis zum Schlammbrei ist verschieden. Wenn nach dem Dekantationsverfahren gearbeitet wird, so wählt man auf 1 Tl. trockene Schlämme $3^1/_2$—6 Tl. Lösung, damit ein größeres Volumen Lösung dekantiert werden kann und die Rückstände möglichst niedrigen Goldgehalt haben. Wenn mit Filtration ohne Dekantation gearbeitet wird, so wählt man auf 1 Tl. trockenen Schlammbrei 1,2 Tl. Lösung. Das Verhältnis von Lösung zu trockenem Schlammbrei hat auf die Auflösung einen erheblichen Einfluß, d. h. die Auflösung ist bei gleichem Cyanidgehalt der Lösung geringer bei dickerem Brei. Die Erklärung hierfür liegt darin, daß durch die größere Menge der Lösung die zugeführte absolute Cyanid- und Sauerstoffmenge größer ist.

Die Stärke der Lösung an Cyanidgehalt hängt von der Natur des Erzes und der Menge der verwendeten Lösung ab. Gewöhnlich arbeitet man mit Lösungen von 0,05—1% Cyanidgehalt; doch müssen in besonderen Fällen auch Lösungen mit 0,025% Cyanid genügen, wenn man große Mengen und eine lange Laugedauer anwendet. Meistens ist eine Rührlaugung von 3—18^h, bei Konzentraten (Pyriten) aber bis zu 10 Tagen erforderlich. Das Fortschreiten der Auflösung und der Verbrauch an Cyanid und Kalk wird zweckmäßig durch häufiges Probenehmen und Untersuchungen der Beschickung, der filtrierten Lösung und des gewaschenen Breies kontrolliert.

Es stehen 2 Arten von Rührlaugung in Gebrauch, nämlich die intermittierende und die ununterbrochene Rührlaugung. Früher wurde fast ausschließlich die intermittierende Rührlaugung, d. h. getrennte Behandlung jeder einzelnen Beschickung, angewendet; erst neuerdings hat sich das kontinuierliche System entwickelt. Bei diesem System wird die Beschickung ununterbrochen dem ersten einer Reihe oder Batterie von Rührlaugebehältern zugeführt, welche der Brei nacheinander durchläuft, bis er aus dem letzten Behälter der Batterie einer Filteranlage zugeführt wird. Diese Methode ist in Abb. 14 dargestellt.

Der Brei fließt von den Verdickungsapparaten durch eine Rinne *A* in den ersten der Behälter, wird hier zu Boden gezogen, steigt durch das mittlere Rohr auf und fällt an seiner Außenseite im Zirkulationsprozeß wieder nach unten. Das Eisenrohr *B*, dessen Einlaßende wenigstens 1 *m* unter dem Auslaß des Zentralrohrs und ungefähr in der Mitte zwischen Zentralrohr und Wand des Behälters in einem Winkel von 60° angeordnet ist, hat seinen Auslaß in dem nächsten Behälter. Auf diese Weise wird der bei *A* eingeführte Brei in jedem Behälter gerührt und fließt schließlich bei *C* ab.

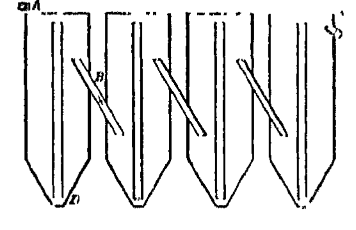


Abb. 14. Schema einer Anordnung für ununterbrochene Rührlaugung.

Der große Vorteil dieses Systems liegt darin, daß die mit viel Arbeit und Zeitverlust verknüpfte Beschickung und Entleerung jedes einzelnen Behälters vermieden wird. Der Erfolg des Systems ist allerdings davon abhängig, daß der Brei in allen Behältern homogen ist; Brei, welcher gröbere Sande enthält, macht Versuchsarbeiten zur Feststellung der zweckmäßigen Anordnung der Verbindungsrohre notwendig, um in allen Behältern einen homogenen Brei zu erhalten.

Was die zur Verwendung gelangenden Arten von Rührapparaten anbetrifft, so wurden zunächst Rührapparate mit mechanischer Rührvorrichtung angewendet, zum Teil in Verbindung mit Zentrifugalpumpen (z. B. Trent-Rührapparat). Sie waren lange Zeit in Gebrauch, trotzdem sie in bezug auf Kraftverbrauch und Reparaturen kostspielig waren und gleichwohl keine vollkommene Rührung erzielten.

Sehr bewährt im Betrieb haben sich der DORR-Agitator und der HENDRYX-Rührapparat. Dieser besteht aus einem Behälter mit konischem Boden, in welchem ein Zentralrohr angeordnet ist. Innerhalb des Rohres befindet sich eine Welle, welche von einem über dem Behälter liegenden Zahnradgetriebe angetrieben wird. Längs der Welle sind 3 Propellerschaufeln befestigt. Infolge der schnellen Umdrehung der Welle heben die Schaufeln den Schlammbrei durch das Rohr nach oben; er fließt dann über eine schirmähnliche Platte bis zur Innenwand des Behälters, in welcher er bis auf den konischen Boden niedersinkt, wo er von neuem in das Zentralrohr gesaugt wird. Der Behälter kann nur betrieben werden, wenn er genügend hoch gefüllt ist. Die Rührwirkung ist ausgezeichnet, die Abnutzung gering, und der Betrieb erfolgt so gut wie ohne Störung.

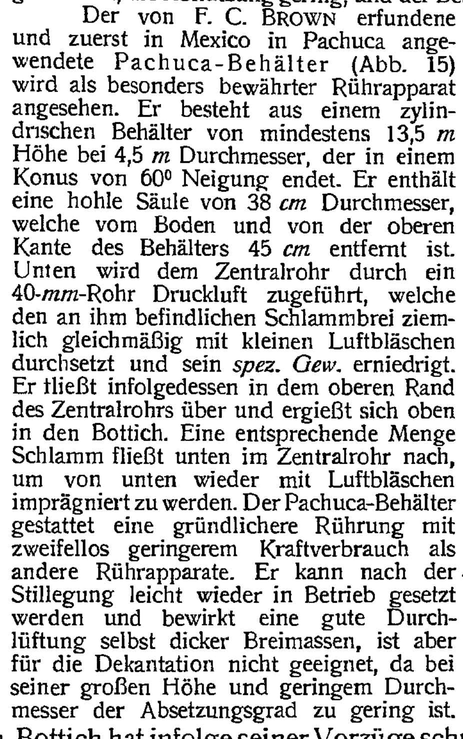


Abb. 15. Pachuca-Bottich für Rührlaugung.

Der von F. C. BROWN erfundene und zuerst in Mexico in Pachuca angewendete Pachuca-Behälter (Abb. 15) wird als besonders bewährter Rührapparat angesehen. Er besteht aus einem zylindrischen Behälter von mindestens 13,5 *m* Höhe bei 4,5 *m* Durchmesser, der in einem Konus von 60° Neigung endet. Er enthält eine hohle Säule von 38 *cm* Durchmesser, welche vom Boden und von der oberen Kante des Behälters 45 *cm* entfernt ist. Unten wird dem Zentralrohr durch ein 40-*mm*-Rohr Druckluft zugeführt, welche den an ihm befindlichen Schlammbrei ziemlich gleichmäßig mit kleinen Luftbläschen durchsetzt und sein *spez. Gew.* erniedrigt. Er fließt infolgedessen in dem oberen Rand des Zentralrohrs über und ergießt sich oben in den Bottich. Eine entsprechende Menge Schlamm fließt unten im Zentralrohr nach, um von unten wieder mit Luftbläschen imprägniert zu werden. Der Pachuca-Behälter gestattet eine gründlichere Rührung mit zweifellos geringerem Kraftverbrauch als andere Rührapparate. Er kann nach der Stillegung leicht wieder in Betrieb gesetzt werden und bewirkt eine gute Durchlüftung selbst dicker Breimassen, ist aber für die Dekantation nicht geeignet, da bei seiner großen Höhe und geringem Durchmesser der Absetzungsgrad zu gering ist.

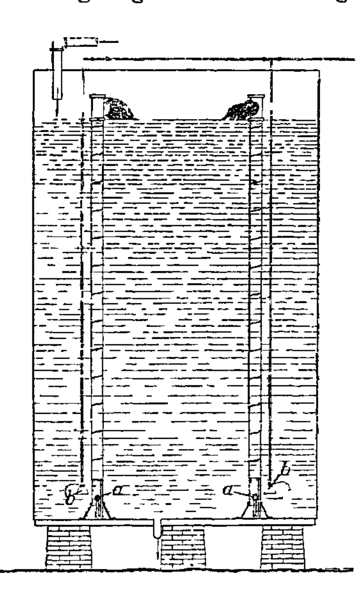


Abb. 16. Parral-Bottich für Schlammrührlaugung. *a* Kugeln; *b* Lufteinlaß.

Der Pachuca-Bottich hat infolge seiner Vorzüge schnell eine außerordentlich große Verbreitung gefunden; doch soll ihm der Parral-Bottich überlegen sein. In diesem wird die Preßluft dem Schlammbrei nicht in feiner Verteilung, sondern stoßweise zugeführt.

Der Apparat (Abb. 16) wird aus Eisenblech mit einer Höhe von etwa 12,8 *m* bei einem Durchmesser von etwa 7,6 *m*, also breiter als der Pachuca-Behälter, hergestellt. In dem Bottich sind 4 Steigrohre von je 0,3 *m* Durchmesser gleichmäßig in einem konzentrischen Kreise in einer Entfernung von 1,22 *m* von der Bottichwand und 300 *mm* vom Boden angeordnet. Die Zuführung der Druckluft erfolgt mit Kugelventilen. Die Kugeln fallen, wenn sie durch einen Luftstrom in die Höhe geschleudert worden sind, auf den Ventilsitz zurück und schneiden so den Luftstrom einen Augenblick ab, bis er wieder so groß wird, daß sie wieder in die Höhe geschleudert werden, um einer neuen großen Luftblase den Zutritt zu gestatten. Hierdurch wird die Schlammasse aus dem oberen Teil des Rohres herausgedrückt, während die Luft entweicht.

Gegen die Rührlaugung mit Luft hat man zuweilen den Einwand erhoben, daß sie durch die Freimachung von Cyanwasserstoffsäure einen größeren Cyanidverbrauch bewirkt. Dies dürfte aber kaum der Fall sein, wenn genügend schützende Alkalität verwendet wird. Allerdings ist bei der Rührlaugung mit Luft dann der Verbrauch an schützender Alkalität bzw. an Kalk, welcher für diesen Zweck fast ausschließlich Anwendung findet, höher, da der CO_2-Gehalt der Luft die Bildung von Calciumcarbonat herbeiführt. Dieses Calciumcarbonat verursacht bei Anwendung des Filtrationsverfahrens leicht Störungen durch Verstopfung von Blattfiltern, so daß diese undurchdringlich werden und wiederholt mit verdünnter Salzsäure zur Herauslösung des Kalks behandelt werden müssen. Nach beendigter Rührlaugung wird nunmehr zur Trennung des aufgelösten Goldes vom Schlammbrei die Dekantation oder Filtration angewendet.

Die Dekantation. Die erste, zur Behandlung von Schlämmen vorgeschlagene Methode war die Dekantationsmethode, u. zw. wurde sie bis zur Erfindung und

Vervollkommnung der Vakuumfiltration hauptsächlich für die Schlammbehandlung angewendet. Auch die Vakuumfiltration hat die Dekantation nicht zu verdrängen vermocht, und sie spielt selbst in Anlagen, wo moderne Filtrationsvorrichtungen vorhanden sind, noch eine bedeutende Rolle. Sie wird in solchen Fällen zur Entfernung eines Teiles der Goldlösung aus dem Schlammbrei angewendet.

Das Dekantationsverfahren beruht auf dem Prinzip, daß, wenn man 1 *t* trockene Schlämme mit einem gewissen Goldgehalt pro 1 *t* mit 4 *t* Lauge rührt, bis die Auflösung erfolgt ist, das Ganze absetzen läßt und die entstehende klare Lösung abhebert, bis der Schlamm einen Teil Lösung auf einen Teil trockene Schlämme enthält, man 3 *t* Lösung oder $^3/_4$ des aufgelösten Metalls entfernt, also eine Extraktion von 75 % erzielt. Wenn man nun zu den Rückständen weitere 3 *t* goldfreie Lösung, auf 1 *t* trockenen Schlammbreies berechnet, zugibt und durch Rührung eine gründliche Mischung herbeiführt, absetzen läßt und wieder bis auf 50 % Feuchtigkeitsgehalt abdekantiert, so hat man von dem zurückgebliebenen Goldgehalt noch weitere $^3/_4$ ausgezogen oder insgesamt eine Extraktion von $93^3/_4$ % erzielt. Eine nochmalige Wiederholung dieser Operation würde die Extraktion auf 99,4 % u. s. w. bringen, ist aber aus ökonomischen Gründen untunlich.

Wenn das Erz mit Wasser zerkleinert wird, so schlägt man in der Praxis gewöhnlich folgenden Gang des Verfahrens ein.

Der Schlammbrei wird nach der Trennung von den Sanden in die Rührbehälter gepumpt, und auf jede Tonne Trockensubstanz werden 3 *t* ungefällte Waschlösung, die von einer vorher behandelten Beschickung stammt, zugegeben. Hierauf setzt man Cyanid zu, um den Gehalt der Lösung auf 0,05 % zu bringen. Jetzt rührt man 12^h lang, während welcher Zeit die Auflösung des Goldes vollständig wird. Kurz vor Beendigung des Rührens mischt man sorgfältig 0,1 % Kalk zu, um das Absetzen der Beschickung zu bewirken. Sobald nach der Beendigung der Rührung die Mischung durch Absetzen des Schlammes klar geworden ist, wird die Lösung durch ein drehbares, im Innern des Behälters unten liegendes Rohr, welches mit seiner oberen Öffnung auf eine beliebige Höhe gehoben werden kann, abgezogen und zur vollständigen Klärung noch durch ein Saugfilter geschickt. Zum Absetzenlassen und Dekantieren der ersten Waschlösung sind 18^h erforderlich. Wenn der Goldgehalt des Schlammbreies 5 *g* pro 1 *t* beträgt, so hat jede Tonne der Lösung, da der Schlammbrei mit 4 *t* Lösung verdünnt wurde, 1,25 *g* abgeführt. Wenn nun die ungefällte Waschlösung, von welcher 3 *t* zu 1 *t* Wasser in dem abgesetzten Schlamm verwendet wurden, noch 0,6 *g* Gold pro 1 *t* enthält, so kommen zu den 1,25 *g* noch 0,45 *g*, so daß die dekantierte Lösung 1,7 *g* Gold enthält. Nach der Dekantation bleibt pro 1 *t* Trockenschlamm noch 1 *t* Lösung mit 1,7 *g* pro 1 *t* zurück. Zu je 1 *t* dieser Lösung werden 3 *t* von ungefällter Waschlösung einer früheren Charge mit 0,10 *g* Gold pro 1 *t* zugegeben. Man erhält dann als Resultat für das zurückbleibende Gemisch einen Gehalt von 0,55 *g* Gold pro 1 *t* Lösung. Man rührt 3^h, läßt absetzen und dekantiert, was weitere 18^h Zeit erfordert. Hierauf werden 3 *t* einer goldfreien, von der Fällanlage kommenden Waschlösung zugegeben und die ganze Beschickung in einen anderen Behälter gepumpt, um eine gründliche Mischung zu sichern, was 2^h dauert. Dann läßt man während einer Periode von 18^h wieder absetzen, bis eine Konsistenz von 1 : 1 erreicht ist, worauf man die klare Lösung abzieht. Theoretisch würde nun der Gehalt des Rückstandes 0,14 *g* pro 1 *t* betragen; doch ist in der Praxis der Gehalt etwas höher.

Das Dekantationsverfahren läßt sich auch ununterbrochen betreiben, indem man die Schlammasse zum Zweck ihrer Verdichtung durch eine Batterie stufenförmig hintereinander angeordneter Dekantationsbottiche mit Ablaufrinne sendet. Die Schlämme werden hierbei mit frischer Lauge in den ersten Bottich aufgegeben, durch dessen Rinne die klare Lauge abzieht, während die verdichteten Schlämme unten austreten und zusammen mit frischer Lauge dem nächsten Bottich zufließen. Da man aber die Schlämme in diesen Bottichen bei dem ununterbrochenen Betrieb nicht so weit verdichten kann wie in einem satzweise arbeitenden Absetzbottich, so erleidet man entsprechend größere Gold- und insbesondere auch Cyanidverluste und muß deshalb die Schlämme des letzten Bottichs noch in Filterpressen verarbeiten. Trotz dieses Nachteils hat die Einführung kontinuierlicher Dekantation im Laufe der Jahre bedeutende Fortschritte gemacht, was der Einfachheit des Betriebs und der Vervollkommnung der mechanischen Einrichtungen, insbesondere der Einführung des ununterbrochen arbeitenden Dorr-Apparates, welcher oben bereits erwähnt worden ist, zu danken ist.

Die Filtration. Zur Entwässerung und zum Auswaschen des aufgelösten Goldes aus dem Schlammbrei wurde schon frühzeitig nach Einführung des Cyanid-

verfahrens die Platten- und Rahmenfilterpresse mit absoluter Auslaugung angewendet, welche in Bd. V, 358 beschrieben ist. Erwähnt sei hier nur, daß man Filtertücher aus Kanevas benutzt. Zum Waschen der Preßkuchen dient goldfreie Cyanidlösung und schließlich Wasser, das zuletzt zum großen Teil durch Preßluft verdrängt wird. Die Kuchen enthalten dann nur noch 15—25% Feuchtigkeit. Der Schlammbrei kann durch Pumpen, welche eine hohe Druckleistung haben, oder durch die Schwerkraft aus einer hohen Druckhöhe oder durch Preßluft und einen Montejus durch die Filterpresse gedrückt werden; letztere Methode ist jedoch fast überall aufgegeben.

Am frühesten hat die Filtration in Australien Anwendung gefunden, wo die Schlämme einen höheren Goldgehalt als z. B. auf dem Rand in Transvaal haben und wo ferner Wasserarmut herrscht und infolgedessen Wasser teuer ist. Aus diesen und anderen Gründen hat dort die Dekantationsmethode keine Anwendung gefunden, sondern man ist zur Einführung der Filtration geschritten. Sehr gut hat sich in Australien die DEHNE-Presse von DEHNE, Halle a. d. S., bewährt. Die allgemeine Arbeitsweise ist dort folgende:

Die Schlämme aus den Rührbottichen haben eine Konsistenz von ungefähr 1 : 1 und werden durch eine PERN-Pumpe mit 3 Plungern von 12 × 10 Zoll Abmessungen bei 20 Umdrehungen pro 1′ in die Filterpresse gepumpt. Mit einer solchen kräftigen Pumpe dauert die Füllung einer Presse 10′, während welcher Zeit ungefähr 10 *t* Brei gehoben werden. Die in Anwendung stehenden DEHNE-Pressen haben 50 Rahmen von 7,5 *cm* Dicke, und jede Presse faßt ungefähr 45 *t* trockene Schlämme. Nachdem eine Presse gefüllt ist, werden die Schlämme 25′ lang mit schwacher Cyanidlösung gewaschen, worauf eine 5′ lange Wasserwaschung unter einem Druck von 100 lbs. folgt, während welcher Zeit je 1 *t* Schlamm mit 2 *t* Lösung gewaschen wird. Das Waschen erfolgt durch eine ähnliche Pumpe, wie sie zum Füllen verwendet wird, mit dem Unterschied, daß sie nur 13 Umdrehungen pro 1′ macht. Die Schlußwasserwaschung fällt fort, wenn ein Überschuß an Lösung für die Zerkleinerungsmaschine vorhanden ist, und man wäscht dann mit Waschlösung 30′ lang. Nach der Waschung wird der Inhalt der Presse 10′ lang mit Luft unter 80 lbs. Druck getrocknet und die Presse dann zur Austragung der Rückstände geöffnet.

Auf der in Frage kommenden Anlage in Kalgoorlie leeren 2 Mann 11 Pressen pro Schicht von 8^h, also ungefähr 50 *t* auf ein horizontales Transportband von 45 *cm* Breite. Der größte Teil der zum Waschen verwendeten Lösung wird zu der Lösung für die Zerkleinerungsanlage geführt, um dort wieder verwendet zu werden. Der Cyanidgehalt der Lösung wird auf 0,07% gebracht, und der Cyanidverbrauch beträgt durchschnittlich 0,5 *kg* pro verarbeitete Tonne.

Die tägliche Leistung beträgt 123 *t* für geröstete Telluriderze und 43 *t* alter Rückstände, mit welchen eine durchschnittliche Goldausbeute im Werte von 14,10 $ pro 1 *t* erzielt wird (Min. a. Scient. Pr. 1907, 14. Dezember).

Eine Filterpresse, welche sich in der Cyanidlaugerei schnell eingeführt hat, ist die MERRILL-Presse. MERRILL hat seine Presse dadurch vervollkommnet, daß er die Filterrahmen nicht vollständig, sondern nur teilweise mit den Schlämmen anfüllt. Während der Filtration des Schlammes setzt sich dieser in vertikalen, ziemlich gleichmäßigen Schichten auf den Filtertüchern an, u. zw. unmittelbar auf den Filtertüchern in größter Dichte und von hier aus, in seiner Dichte abnehmend, bis zur Mitte. Sobald die Verlangsamung der Filterströme und die Vergrößerung des Widerstandes des Schlammkuchens gewisse Grenzen erreicht hat, wird das Einpumpen von Schlamm unterbrochen und nun das Waschwasser nicht hinter den Filtertüchern, sondern durch dieselben Öffnungen in die Schlammkuchen eingeführt, durch welche auch der Schlamm vorher eingetreten war. Hierdurch wird ein ebenso gleichmäßiges Auswaschen der Schlammkuchen erreicht wie bei den Filterpressen mit vollständiger Füllung der Rahmen von den Filterplatten aus.

Die Platten- und Rahmenfilterpresse eignet sich am besten für die Filtration von körnigem Schlamm aus quarzigem Erz und macht deshalb die Anwesenheit beträchtlicher Mengen von feinen Sanden erforderlich, um den Schlamm für die Lauge durchlässiger zu machen. Für die Waschung von talkigem und tonigem Schlamm ist die gewöhnliche Filterpresse nicht gut geeignet; auch ist für die gewöhnliche Filterpresse eine sehr sorgfältige Bedienung und viel Handarbeit erforderlich. Man suchte sie daher durch einfachere und für die Bewältigung größerer Massen geeignete Einrichtungen zu ersetzen. So entstand schließlich das Vakuumfilter, u. zw. war BUTTERS der erste, welchem die Lösung der Schwierigkeiten bei der Entwicklung der Vakuumfiltration gelang.

Die Vakuumfilter verwenden einen Kanevassack, welcher in einen geeigneten dünnen Holz- oder Metallrahmen gespannt wird. Das Innere dieses sog. Filterblattes ist mit einer Saug- oder Vakuumpumpe verbunden. Beim Ansaugen erhält man auf dem Filterblatt eine Schicht des Breies, welche an Dicke zunimmt, bis der Atmosphärendruck nicht imstande ist, die Lösung durch den gebildeten Kuchen zu drücken. Hierauf wird der überschüssige Schlamm abgelassen und dann Waschlösung durchgesaugt. Der Erfolg hängt wesentlich von der gleichmäßigen Durchlässigkeit des Kuchens und des Filtertuches ab. Die Böden der Filtrierbottiche sind zu Trichtern ausgebildet, an deren Enden sich leicht zu öffnende und zu schließende Schieberventile ansetzen. Oberhalb dieser Ventile befinden sich Rohranschlüsse für das Zu- und Abführen des Schlammes. Die größeren Bottiche erhalten 20—30, die kleineren 5—20 Filterblätter über jedem Bodentrichter. Nach dem Auswaschen führt man den einzelnen Filterblättern von innen her klares Wasser oder Luft unter schwachem Überdruck zu, um die Schlammkuchen abzustoßen und in die Trichterböden zu werfen.

Man kann die verschiedenen Blattfilter in 2 Klassen, nämlich Saug- und Druckfilter, einteilen, weiter in feststehende und bewegliche Filter, in kontinuierliche und intermittierende u. s. w.

Als feststehendes intermittierendes Vakuumfilter ist das BUTTERS-Filter am bekanntesten geworden (Abb. 17). Es arbeitet in der eben beschriebenen Weise.

Von den beweglichen intermittierenden Vakuumfiltern ist das bekannteste das MOORE-Filter. Das System von Filterblättern wird hier in der Weise miteinander befestigt, daß es leicht und schnell herausgehoben und vermittels eines Kranes oder einer Hebe- und Drehvorrichtung von dem Schlammbehälter in den Waschbehälter überführt werden kann.

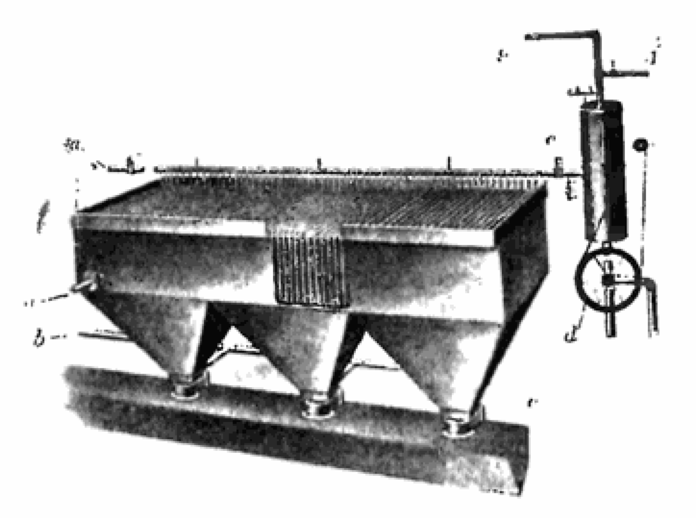
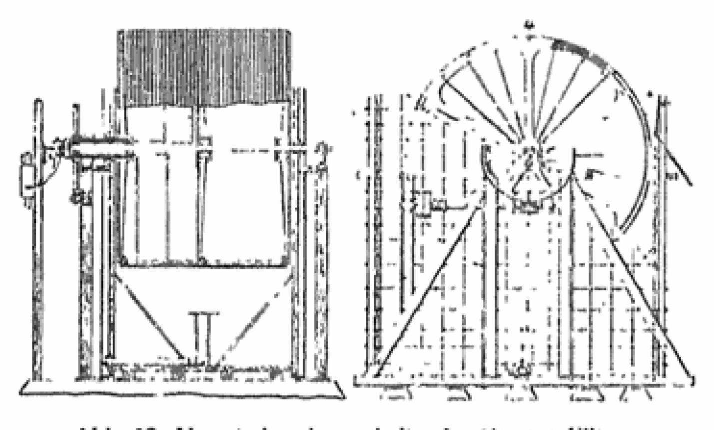


Abb. 17. BUTTERS-Filter.
a Wasserzufluß; *b* Abflußrohr; *c* Ablaßventil; *d* Dreiweghahn; *e* Vakuumtrommel; *f* Luftzuführung; *g* Vakuumleitung.

Das OLIVER-Filter ist ein senkrecht umlaufendes kontinuierliches Vakuumfilter (Abb. 18). Es besteht aus einer Drehtrommel von bis zu 3,6 *m* Durchmesser und 5,4 *m* Breite. Die Oberfläche oder Stirnfläche der Trommel ist als Blattfilterfläche ausgebildet und in mehrere Abteilungen geteilt, welche innen mit einem Saugrohr oder einem Preßluftzuführungsrohr verbunden sind. Die Trommel wird teilweise in einen Bottich mit dickem Schlammbrei eingetaucht und in langsame Umdrehung versetzt. Der Mechanismus erzeugt automatisch ein Vakuum, durch welches ein Kuchen von 0,5–1,2 *cm* Dicke erzielt wird; dann saugt man Waschlösung hindurch, verdrängt diese möglichst durch Luft und preßt schließlich nach Abstellung des Vakuums Luft unter geringem Druck ein, um den Kuchen abzuwerfen, was man durch Kratzer erleichtert.

Das HUNT-Filter besteht aus einem horizontalen, drehbaren, ringförmigen Filterblatt, welches unten unter Vakuum steht. Ein innerhalb des Filterrings montierter und außerhalb von ihm gelagerter Wagen erhält eine ununterbrochene Drehbewegung. Zuerst wird eine Sandschicht, darauf eine Schlammschicht auf der Filterfläche niedergeschlagen. Die Waschflüssigkeit wird durch eine Sprühvorrichtung zugeführt. Schließlich wird der Brei durch das Vakuum getrocknet und abgekratzt. Neuartig ist bei diesem Filter die Verwendung eines Filterbettes, welches aus 3kantigen hölzernen Leisten mit grobem Sand besteht und Filtertücher ganz wegläßt.


Abb. 18. Ununterbrochen arbeitendes OLIVER-Filter.

Das KELLY-Filter ist ein bewegliches intermittierendes Druckfilter. Es ist bereits im Artikel „Filter“ beschrieben worden (Bd. V, 358).

Das BURT-Drehfilter ist ein intermittierendes umlaufendes Druckfilter. Es besteht aus einem langen rotierenden Eisenblechzylinder, ähnlich einer Rohrmühle oder einem Drehtrockenofen. Es hat eine Länge von ungefähr 12 *m* und einen Durchmesser von ungefähr 1,05 *m* und macht ungefähr 15 Umdrehungen pro Minute. Die innere Wand des Zylinders ist als Blattfilterfläche ausgebildet. Die für eine Charge erforderliche Schlammenge wird dem Innern des Filters durch ein Ventil zugeführt und durch Druckluft durchgepreßt u. s. w. Nach Unterbrechung des Luftdrucks fällt der Kuchen auf den Boden des Zylinders und gleitet bei Zugabe von wenig Wasser während der Drehung des Zylinders heraus. Hierauf erfolgt eine neue Beschickung. Die Vorteile dieses Filterr sollen darin bestehen, daß sehr sandiger Brei verarbeitet werden kann, daß kein überschüssiges Schlammbrei oder Lösung wieder zurückgeführt werden muß, daß man eine sehr wirksame Waschung erzielt und daß schließlich das Filter wenig Reparaturen verursacht.

Die Blattfilter sind in vielen Fällen wirksamer als die Platten- und Rahmenfilterpressen, und der Betrieb ist ferner erheblich billiger. Mit Blattfiltern kann man tonige Schlämme verarbeiten, welche man auf der Platten- und Rahmenfilterpresse nicht oder nur mit Schwierigkeiten waschen kann. Doch auch die Blattfilter sind noch lange nicht vollkommen und zur Verarbeitung aller Materialklassen geeignet. Einer ihrer Nachteile liegt zunächst darin, daß die zu verarbeitenden

Schlämme eine beträchtliche Menge körniges Material haben müssen, damit man einen porösen, leicht auswaschbaren Kuchen erhält. Mit wachsendem Gehalt an Sand oder körnigem Material wird der Schlamm andererseits weniger plastisch, und es wird schwierig, einen guten Kuchen zu bilden. Bei dem beweglichen Typ des Vakuumfilters wird nun zwar dieser Übelstand vermieden; doch wird durch die Luftzuführung die Bildung beträchtlicher Mengen Calciumcarbonat verursacht, welches die Poren der Filtertücher verstopft (s. Filter, Bd. V, 358).

Die Druckfilter haben den Nachteil, daß sie nur geringe Beschickungsmengen zulassen, was allerdings durch die Schnelligkeit der Verarbeitung in gewissem Maße ausgeglichen wird. Das bewegliche Druckfilter hat gegenüber dem feststehenden Typ den Vorteil, daß jede Beschickung nach dem Waschen sichtbar wird, so daß man feststellen kann, wie weit die Operationen fortgeschritten sind, und Schritte zur Überwindung etwaiger Schwierigkeiten tun kann. Diese Filterart dürfte die wirksamste aller Filtertypen sein, erfordert aber mehr Bedienung als die übrigen Filter.

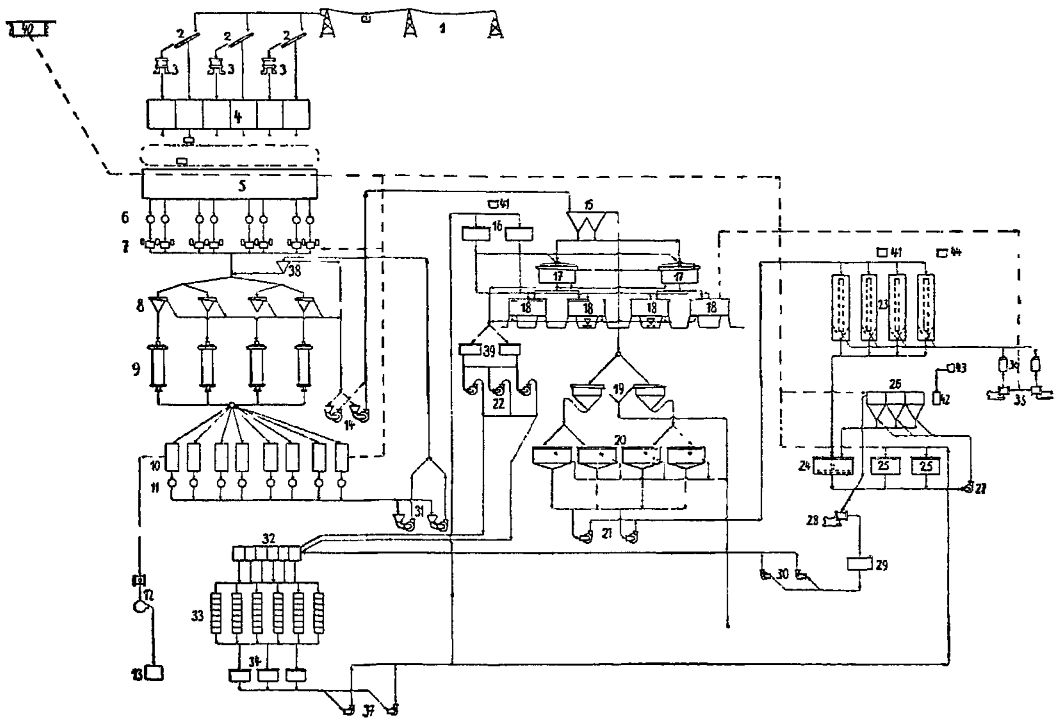


Abb. 19. Stammbaum einer neuzeitigen Goldgewinnungsanlage.

1 Seilbahn von der Grube
2 Grubenroste
3 Steinbrecher
4 Vorratsbehälter
5 Erzbehälter des Pochwerks
6 Aufgebevorrichtung
7 Pochwerk
8 Schlammtrichter
9 Rohrmühlen
10 Amalgamierkupfertische
11 Amalgamfänger
12 Amalgamreinigungstrommel und -schüssel
13 Schmelzofen für Gold
14 Schlammpumpen
15 Spitzkasten
16 Behälter für Cyanidlauge
17 Obere Sandlaugebottiche
18 Untere Sandlaugebottiche
19 Entwässerungsspitzbottiche
20 Absetzbottiche
21 Schlammpumpen
22 Laugepumpen
23 Luftrührbottiche
24 Sammelbottiche für den Filterschlamm
25 Waschwasserbehälter
26 BUTTERSsche Saugfilter
27 Schlammpumpen
28 Luftpumpe
29 Behälter für die goldführende Lauge
30 Laugepumpe
31 Pumpen
32 Sammelbehälter für Lauge
33 Zinkfällkästen
34 Behälter für entgoldete Lauge
37 Laugepumpe
39 Behälter für goldhaltige Lauge
40 Druckwasserbehälter für die Filter
41 Behälter für frische Cyanidlösung
42 Waschkasten für die Filter
43 Waschvorrichtung für die Filter

Die ununterbrochen arbeitenden Filter haben den Vorteil, wenig Bewachung zu erfordern, während alle intermittierenden Filter dauernde Wartung beanspruchen. Wie Druckfilter sind sie infolge ihrer geringen Leistungsfähigkeit für kleine Anlagen, nicht aber so gut für große Anlagen geeignet. Ein weiterer Vorteil der ununterbrochen arbeitenden Filter besteht darin, daß die Kosten für die Rückführung des überschüssigen Breies, welche bei dem feststehenden Vakuumfilter notwendig ist, vermieden werden, da die Zuführung des Schlammbreies kontinuierlich durch die Schwerkraft erfolgt. Ein großer Nachteil des Blattfilterprozesses besteht darin, daß die Waschlösung, nachdem sie zum Auswaschen des Filterkuchens gedient hat, sich rasch anreichert und bald den Goldgehalt der Lösung erreicht, welchen die erste, im Schlammbrei enthaltene Lösung während der

Bildung des Kuchens enthält. Die Folgen davon sind große mechanische Verluste an dem aufgelösten Gold. Bei einigen Werken wird der Verlust dadurch möglichst niedrig gehalten, daß man beständig mit soeben von der Fällungsanlage kommender goldarmer Lösung wäscht und den Überschuß der Zerkleinerungsabteilung zuführt. Hierdurch wird aber die Verarbeitung großer Mengen Lösung in der Fällanlage erforderlich, und es entstehen große mechanische und andere Verluste an Cyanid infolge der Unmöglichkeit, eine Lösung von geringer Stärke für die Filterwaschung und für die Zerkleinerung getrennt zu halten.

Die Filtertücher werden, wie schon erwähnt, allmählich durch Calciumcarbonat bedeckt oder verstopft, wodurch ihre Durchlässigkeit und Leistungsfähigkeit naturgemäß verringert wird. Der Niederschlag von Kalk wird durch Eintauchen der Filterblätter in eine $1^1/_2-2\%$ige Lösung von Salzsäure entfernt.

Bevor die allgemeine eingehende Behandlung der Ausfällung des Goldes aus der Cyanidlösung erfolgt, sollen zunächst erst einige Beispiele moderner Cyanidlaugerei wiedergegeben werden.

In Abb. 19 ist der Stammbaum einer neuzeitigen Goldgewinnungsanlage wiedergegeben. In Abb. 20 ist der Auf- und Grundriß der modernen Werke der Brakpan Mines Ltd. dargestellt.

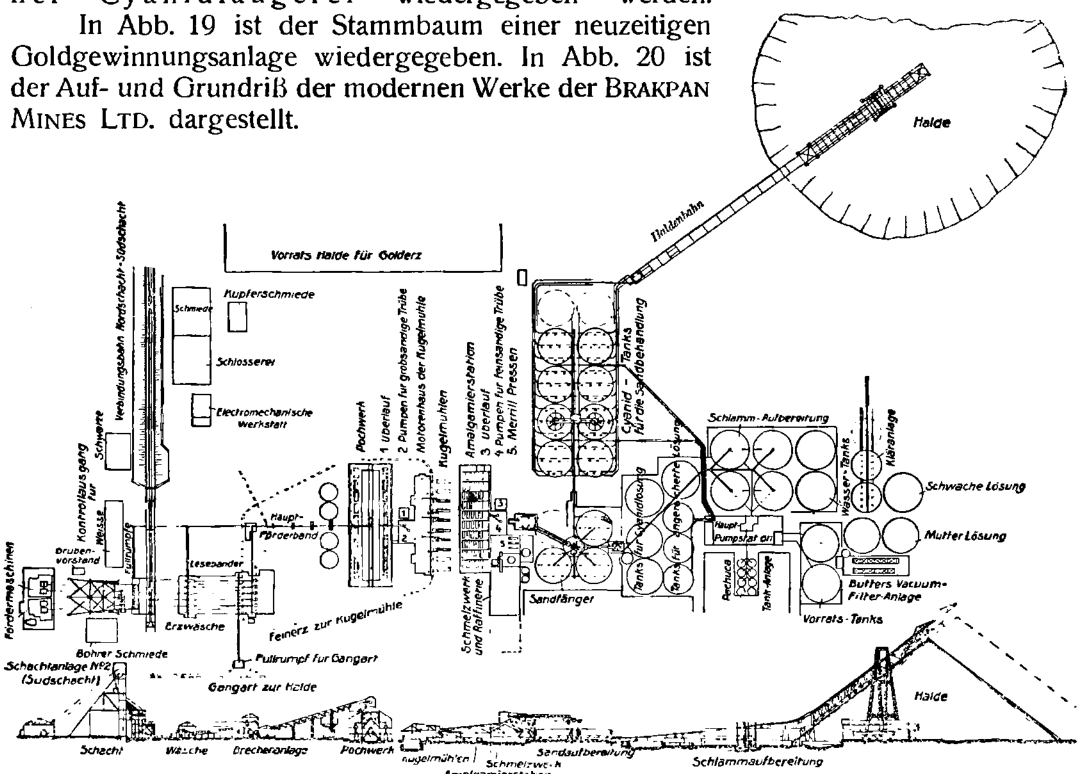


Abb. 20. Auf- und Grundriß der Werksanlagen der Brakpan Mines Ltd., Südafrika.

Die 3 Sandfänger haben 18,4 *m* Durchmesser, 3 *m* Tiefe und 1180 *t* Fassungsvermögen. Die sandige Trübe wird in der Mitte durch Rinnen zugeleitet und durch Zufuhr von 30% Wasser aufgeschlämmt. Zum Auffangen des Schlammes sind die üblichen Schützen vorgesehen, durch die er abgelassen wird, um mit der Schlammtrübe vor deren Eintritt in die dritte Reihe Klassierkästen wieder vereinigt zu werden. Raum zur späteren Aufstellung eines vierten Fängers ist von vornherein freigelassen worden. Nachdem der Sand $1^1/_2$ Tage abgetropft hat, wird er von Hand auf 3 unter jedem Fänger befindliche Gurtförderer übergeschaufelt und gelangt von diesen auf ein Hauptförderband, das ihn zur Sandaufbereitungsanlage bringt. Hier werden die 8 Aufbereitungskästen von „Blaisdell"-Verteilern beschickt. Die 8 Kästen haben 18,4 *m* Durchmesser und $3^1/_3$ *m* Tiefe. 6 Tage lang wird der Sand hier der Einwirkung der Cyanidlösung unterworfen, worauf die goldführende Lösung abgelassen wird, während der Sand von Hand in Seilbahnwagen abgezogen wird, deren jeder etwa 800 *kg* faßt. Die Seilbahnwagen laufen im Gefälle über Hängebahnschienen zur Kuppelstelle der Bleichertschen Haldenbahn, auf der sie automatisch durch das Zugseil mitgenommen werden, um ihren Inhalt während der Fahrt selbsttätig auf die Halde zu stürzen. Der aus der dritten Serie der Klassierkästen abgehende Schlamm läuft 4 Schlammfängern von Spitzkastenform zu, deren jeder 20 *m* Durchmesser bei 3,65 *m* bzw. 5,18 *m* Tiefe besitzt. Auch hier ist Raum für spätere Erweiterungen vorgesehen. Nachdem sich der Schlamm mit der zugefügten Lösung abgesetzt hat, wird er 6 „Pachuca"-Behältern zugepumpt, die 4,6 *m* Durchmesser und 13,7 *m* Höhe aufweisen. In diesen Türmen wird die Trübe 4^h lang durch Preßluft aufgewirbelt und dann zu Vorratsbehältern geleitet. Darauf wird die schlammige Trübe in einer „Butters-Vakuum-Filter"-Anlage filtriert. Von dieser hat jeder Einsatz eine Filterfläche von 7,41 m^2, was insgesamt 2500 m^2 Filterfläche ergibt. Das erforderliche Vakuum

wird durch 2 Zwillingsluftpumpen von 35 *cm* Bohrung und 45 *cm* Hub erzeugt, die mit 38 Umdrehungen in der Minute umlaufen. Die Pumpen bringen gleichzeitig die goldführende Lösung zu den Klärbehältern, von denen sie den Sammelkästen zufließt. Der zurückbleibende Schlammkuchen fällt durch den Behälterboden in einen Schlammsumpf, in dem er durch Wasser aufgespült wird, um der Schlammhalde zugepumpt zu werden.

Das Gold wird aus der Lösung durch Zinkstaub nach dem weiter unten noch näher zu beschreibenden MERRILL-Prozeß ausgefällt und die ausgefällte Lösung dann durch eine MERRILL-Filterpreßanlage geschickt, die aus 3 Pressen besteht, von denen jede täglich 1000 *t* Lösung verarbeiten kann. Das niedergeschlagene Gold wird in der Filterpresse zurückgehalten, die von Zeit zu Zeit entleert wird, und geht dann an die Schmelzhütte weiter, während die abgehende Lösung auf üblichem Wege regeneriert wird. Die MERRILL-Preßanlage ist in dem Regenerationshause aufgestellt, das gleichzeitig das Schmelzwerk und die Raffinerie enthält, so daß die eigentlichen Goldgewinnungsprozesse in dem gleichen Gebäude unter Aufsicht desselben Beamten stattfinden. Der ausgelaugte Sand wird, wie schon kurz erwähnt, aus den Cyanidkästen abgezogen und in Drahtseilbahnwagen geschaufelt. Diese laufen im Gefälle zu den Beladestellen und werden hier angehalten, dann gehen sie im Gefälle aus der Sandaufbereitungsanlage wieder heraus. An ihrem Ende gelangen sie auf eine Schrägbrücke, wo sie sich mit ihrem Kuppelapparat an ein ständig umlaufendes Zugseil anschließen, das sie auf der Brücke mit hinaufnimmt. An der oberen Umführungsscheibe der Schrägbrücke kippen die Wagen automatisch ihren Inhalt aus und kehren auf der anderen Seite entleert zurück (*Metall u. Erz* **1912/13**, 937–939).

Die ARGO CYANIDE MILL, Idaho Springs, Colorado, ist eine Anlage, auf welcher Kauferze verschiedener Art verarbeitet werden. Die verschiedenen Erze werden in getrennten Behältern gelagert und für die Verhüttung in der gewünschten Weise gemischt. Die Zerkleinerung erfolgt durch 20 in 2 Sätzen von je 10 angeordneten 1000-lb.-Stempeln in Cyanidlösung, worauf Plattenamalgamation erfolgt. Die Sande fließen durch einen einfachen Verteilungsspitzkasten auf 5 CARD-Herde, welche 4 Produkte, nämlich ein Bleikonzentrat, ein Eisenkonzentrat, ein Mittelprodukt, welches auf einem weiteren CARD-Herd klassiert wird, und ein Endprodukt liefern, welches in einem DORR-System entwässert und gewaschen, hierauf mit ausgefällter Lösung, dann mit Wasser behandelt wird und abfließt. Das Laugen der Schlämme erfolgt zunächst in Rührapparaten, die sowohl mechanisch wie durch Luft bewegt werden. Das Waschen der Schlämme wird nach dem Gegenstromprinzip in DORR-Apparaten vorgenommen. Zur Fällung des Goldes aus den Lösungen werden Zinkspäne verwendet (*Engin-Mining Journ.* **96**, 385 [1913]).

Die Verarbeitung der Erze von Republic, Washington, machte früher infolge ihrer komplexen Natur erhebliche Schwierigkeiten.

Das Erz besteht hauptsächlich aus blauem und weißem Quarz, ist im allgemeinen hart und enthält kein Tellur, Selen nur in Spuren und Kupfer nur in kleinen Mengen. Das Gold ist im Erz sehr fein verteilt und kaum sichtbar, so daß die feinste Zerkleinerung für eine erfolgreiche Cyanidlaugung notwendig ist. Das Silber ist wahrscheinlich als Sulfid vorhanden. In einer neuen Anlage wird das Erz durch Walzen-, Chilenische und Rohrmühlen staubfein zerkleinert. Es erfolgt dann Cyanidrührlaugung und Fällung mit Zinkstaub. Die Extraktion beträgt jetzt über 90% des Gold- und Silbergehalts (*Engin-Mining Journ.* **95**, 835 [1913]).

Auf der SAN POIL MILL, Republic, Washington, erfolgt die Zerkleinerung durch ein WILLIAMS-Hammerwerk auf $^3/_{16}$ oder $^1/_4$ Zoll Größe. Diese Zerkleinerungsmaschine besteht aus einer zentralen Welle, welche 32 an Ketten aufgehängte Hämmer von 16 lb. trägt und innerhalb einer Trommel mit 600 Umdrehungen in der Minute rotiert. Die Leistungsfähigkeit beträgt 15 *t* pro 1^h. Von dem zerkleinerten Material passieren 40% ein 20-Maschen-Sieb (engl); 65% sind kleiner als 10-Maschen- und 6% feiner als 200-Maschen-Größe. Wenn das Erz feucht ist, wird es 2mal so fein zerkleinert als trockenes Material; jedoch ist die Leistungsfähigkeit der Maschine dann geringer. Darauf wird das zerkleinerte Erz durch ein Walzwerk geschickt, dessen Walzen mit Carborundblöcken versehen sind, um die Rillenbildung zu vermeiden. Das Produkt hat dann mindestens 8- oder 10-Maschen-Größe; es wird in eine Rohrmühle gegeben, worauf es durch einen DORR-Apparat klassiert wird und die Sande weiter zerkleinert werden. Die Schlämme werden verdickt und in einer Reihe von 9 Preßluft-Rührapparaten mit 0,25%iger Cyanidlösung behandelt. Die Behälter stehen miteinander in Verbindung, und das Material geht durch Überlauf von dem einen in den anderen Behälter. Der behandelte Brei wird verdickt, durch ein OLIVER-Filter filtriert und das Filtrat durch Zinkfällkästen geschickt. Die abgehende Lösung wird mit dem Inhalt des letzten Rührapparats gemischt und in den Verdickungsapparat geleitet, wodurch der Brei auf seinem Wege zu dem Filter eine Vorwaschung durchmacht. Die Extraktion beträgt 93–94% (Bull. Am. Inst. Min. Eng., Januar 1913).

Die Betriebspraxis der GOLD ROAD CYANIDE MILL stellt ein interessantes Beispiel der Goldgewinnung in Arizona dar. Das auf dieser Anlage verarbeitete Erz, dessen Gangart aus Quarz und etwas Calcit besteht, enthält das Gold hauptsächlich in fein verteiltem Zustande, u. zw. als Freigold. Wegen der großen Feinheit des Goldes wird das Erz nach der sog. All-Sliming-Methode verarbeitet, d. h. vollständig auf Staubfeinheit zerkleinert. Das Erz wird zunächst in einem GATES-Brecher Nr. 5 zerkleinert, wobei gleichzeitig die erforderliche Kalkmenge zur Neutralisation der Acidität des Erzes zugegeben wird. Hierauf erfolgt eine nasse Weiterzerkleinerung bei Gegenwart von Cyanidlösung durch eine Pochwerkbatterie von 40 - 50-lb.-Stempeln, deren Leistungsfähigkeit 360 *t* pro Tag beträgt. Der Erzbrei geht dann in 2 Verteilungsspitzkästen, hierauf zu 6 Duplex-DORR-Apparaten, durch welche Schlämme und Sande getrennt und letztere in 4 Rohrmühlen zwecks Weiterzerkleinerung übergeführt werden, wobei ein 100-Maschen-Sieb (engl.) genügt. Der gesamte Erzbrei wird in DORR-Apparaten entwässert, von welchen der Überlauf in Klärbehälter und das Abzugsgut in 3 Pachuca-Behälter geführt wird. Der eingedickte Brei hat beim Eintritt in die Pachuca-Behälter etwa 50% Lösung und war bis dahin etwa 36–48^h mit Cyanidlaugen in Berührung, so daß der größte Teil des Goldgehalts

bereits aufgelöst ist. Nach der Behandlung in den Pachuca-Behältern wird der Erzbrei einem System von Entwässerungsapparaten zugeführt, wo eine aufeinanderfolgende Entwässerung und Wiederverdünnung stattfindet, um das aufgelöste Metall aus dem Brei auszuwaschen. Früher wurde hierauf die Lauge in BUTTERS-Filteranlagen in der üblichen Weise behandelt. Diese Behandlungsweise ist seit einiger Zeit aufgegeben und durch kontinuierliche Dekantation ersetzt worden, welche darin besteht, daß der Erzbrei in ein zweites System von 3 Paar Entwässerungsapparaten geschickt wird. In diesem System wird der Erzbrei wiederholt eingedickt und gewaschen, u. zw. nach dem Gegenstromprinzip, indem das Wasser in den letzten Eindickapparat eintritt und nach und nach bis zu dem ersten Apparat des Systems fortschreitet, während der Brei in entgegengesetzter Richtung läuft. Die Vorzüge dieser kontinuierlichen Dekantation gegenüber der Filtration können nicht verallgemeinert werden; sie sind nur dann vorhanden, wenn sehr schwache Lösungen mit niedrigem Cyanidgehalt verwendet werden können und die Lösungen verhältnismäßig wenig aufgelöstes Gold enthalten. Bei Verwendung starker Laugen würde bei der Dekantation ein großer Cyanidverlust eintreten, der vermieden werden könnte, wenn man der Dekantation eine kontinuierliche Filtration zwecks Verringerung des Lösungsgehalts der Rückstände auf 25% folgen ließe. Die Fällung des Goldes aus den Lösungen erfolgt durch Zinkstaub nach dem bekannten MERRILL-System. Der Verbrauch an Zinkstaub beträgt 0,4 lb. pro 1 *t* gefällter Lösung. Wie bereits erwähnt, wird der Kalk bereits vor der Zerkleinerung zugegeben. Der Kalkverbrauch beträgt 0,65 lb. pro 1 *t* Erz. Der *CaO*-Gehalt der Lösungen beträgt gewöhnlich 0,2–0,25%. Die zur Aufrechterhaltung des Cyanidgehalts der Lösungen erforderliche Cyanidzugabe erfolgt in Rohrmühlen. Der Cyanidgehalt der Lösungen beträgt ungefähr 0,2 0,25% bei einem Cyanidverbrauch von 0,4 lb. pro 1 *t* Erz. Die Extraktion beträgt gewöhnlich über 94%. Der Kraftverbrauch der gesamten Anlage beträgt 530 *PS*; zu ihrer Bedienung sind dauernd 20 Mann beschäftigt (*Engin-Mining Journ.* 95, 3–6 [1913]).

In Grass Valley, Californien, besteht die Goldgewinnungsanlage aus einem älteren und einem neueren Werk der CENTRAL MILL, die beide mit Pochwerken von 40 Stempeln betrieben werden. Das Erz besteht aus einem „Free-milling-Quarz", in welchem Sulfide auftreten. Letztere enthalten die Hauptmenge des Goldes, u. zw. nur zum geringen Teil in chemischer Bindung. Das Erz ist von mittlerer Härte. Die beiden Anlagen haben eine Leistungsfähigkeit von zusammen 300 *t* pro Tag, das verhüttete Erz hat einen Goldgehalt im Wert von 10-12 $ pro 1 *t*. Es wird sowohl Amalgamation bei der Pochwerkszerkleinerung wie nachfolgende Plattenamalgamation angewendet. Von den Platten fließt der Erzbrei auf eine Reihe von Herden, die unter dem Namen Dodd-Buddle bekannt sind. Der gesamte Erzbrei fließt dann in einen 7×6 Zoll-Setzkasten, dessen Überlauf direkt als Schlamm in die Cyanidanlage geht, während das Abzugsgut in einem besonderen System weiter klassiert wird. Dieses System besteht aus drei 5×5 Zoll-Setzkästen, in welchen ein Oberstrom von Wasser zur Förderung der Klassifikation verwendet wird. Das Abzugsgut dieser Setzkästen, die Sande, gehen direkt in 6 Laugebehälter von 22,5×87 Zoll Größe zwecks Cyanidlaugung, die 7 Tage dauert. Zuerst erfolgt eine Waschung mit Kalkwasser zur Neutralisation etwaiger Säure, hierauf Behandlung mit einer schwachen Cyanidlauge, dann mit einer 0,1%igen Lauge, schließlich mit ausgefällter Lauge und zum Schluß eine Auswaschung mit Wasser. Die Schlämme werden in 9 konischen Absetzbehältern gesammelt und durch einen DORR-Eindickapparat entwässert. Hierauf erfolgt die Rührlaugung der Schlämme in einer Art von Pachuca-Behältern von 8 Fuß Durchmesser und 18 Fuß Höhe. Die Rührlaugung erfolgt mit Hilfe einer zentralen Luftleitung und dauert ungefähr 14 h. Hierauf läßt man absetzen, dekantiert und unterzieht den eingedickten Schlamm der kontinuierlichen Filtration durch 2 OLIVER-Filter, die täglich ungefähr 60 *t* Schlamm verarbeiten. Die sämtlichen Lösungen werden erst durch die Laugungsbehälter für die Sande geführt, wodurch sie angereichert und geklärt werden. Zur Fällung der Laugen wird Zinkstaub nach dem MERRILL-System verwendet.

Die Verarbeitung der Konzentrate von der anfänglichen Behandlung auf Herden ist ungewöhnlicher Art. Die beiden Anlagen produzieren täglich 6–7 *t* Konzentrate, die mit 9 lb. Kalk pro 1 *t* gemischt und in einer ABBÉ-Rohrmühle gemahlen und hierauf in einem Spitzkasten klassiert werden. Der feine Überlauf geht über eine Amalgamationsplatte, das Absetzgut zurück zur Rohrmühle. Der gemahlene Konzentratbrei geht hierauf direkt in den obenerwähnten großen Setzkasten in der Cyanidanlage, wo er dann mit den anderen Produkten behandelt wird. Auf diese Weise wird also das Konzentrat genau derselben Behandlung wie der quarzige Teil des Erzes unterworfen, was nur deshalb erfolgreich ist, weil das Gold mit den Sulfiden nur mechanisch und nicht chemisch gebunden ist; sonst würden andere Mittel zur Behandlung erforderlich sein. Die Gesamtextraktion beträgt ungefähr 98%. In der Cyanidanlage allein werden ungefähr 94% des Goldes in den Schlämmen und 85–90% in den Sanden gewonnen. Der Cyanidverbrauch beträgt 0,61 lb., der Zinkverbrauch 0,210 lb., der Kalkverbrauch 4,21 lb. pro 1 *t* der zerkleinerten Sulfide, die Behandlungskosten 0,979 $ (*Engin-Mining Journ.* 95, 953 [1913]).

Bemerkenswert ist die Betriebspraxis auf der LLUVIA DE ORO MILL. Das Gold und Silber kommen sehr fein eingesprengt vor, so daß feinstes Mahlen des Erzes notwendig ist. Infolge der außerordentlich großen Härte des Erzes erwiesen sich Chilenische Mühlen, welche nach der Zerkleinerung durch NISSEN-Pochwerke für die weitere Zerkleinerung dienten, als unzureichend, und es wurden Rohrmühlen eingeführt. Diese Rohrmühlen sind in einzelne Teile zerlegbar hergestellt, um durch Maultiere auf die nahe dem Gipfel eines Berges gelegene Mine transportiert werden zu können. An Stelle der Mahlsteine werden Erzstücke aus der Grube verwendet. Die Amalgamation wurde als nicht notwendig aufgegeben. Die Cyanidlaugung erfolgt in Rührbottichen, welche ursprünglich durch Zentrifugalpumpen gerührt werden sollten. Infolge der außerordentlich großen Abnutzung durch feine Erzpartikelchen wurde diese Art der Rührung aufgegeben und die Luftrührung angewendet. Zuerst wurde durch Rührung, dann durch Dekantation gewaschen und hierauf filtriert. Jetzt erfolgt in 4 von den 5 Behältern ununterbrochene Rührung, dann ununterbrochenes Eindicken und Waschen in 5 Eindickbehältern. Nur die Überlauflösung von dem ersten Eindickbehälter wird der Fällung

unterworfen. Die wichtigste Verbesserung in der Betriebsweise bestand darin, daß durch Wechseln der mit dem Schlammbrei in Berührung befindlichen Lösung die Extraktion viel größer wurde als bei einer längeren Rührung oder Verwendung einer stärkeren Lösung. Der Übergang von der Rührung in Chargen zu ununterbrochener Rührung erhöhte die Extraktion wesentlich und ermöglichte die Verwendung einer weniger starken Cyanidlösung, indem jetzt 0,05 anstatt 0,125%ige Lösung angewendet wird, wodurch der Verlust an Cyanid mit den zur Halde gehenden Tailings verringert wird. Die Fällung erfolgt durch Zinkspäne und Zinkstaub. Bei der Zinkstaubfällung hatte man zuerst Schwierigkeiten, die aber beseitigt wurden durch Ersatz einer Plungerpumpe durch eine Zentrifugalpumpe, deren Geschwindigkeit nur höchstens 20 lb. Druck erzeugt (*Engin-Mining Journ.* **95**, 551 [1913]).

In den Black Hills, Süddakota, werden geringhaltige Erze verarbeitet. Sie bestehen in der Hauptsache aus Quarz, u. zw. mit einem Gehalt von 75 – 90%. Die sog. blauen Erze enthalten weniger Quarz als das rote oxydische Erz. Das blaue Erz enthält durchschnittlich 6 – 8% Pyrite, zuweilen bis 20%, während in den roten Erzen der Pyrit zu Eisenoxyd oxydiert ist. In geringen Mengen kommen Tellur und Kupfer vor. Das Gold ist äußerst fein verteilt und kommt selten frei vor. Die Erze sind ziemlich hart und enthalten auch viel toniges Material, das nach der Zerkleinerung eine große Menge kolloider Schlämme bildet. Auf dem Werk Wasp Nr. 2 erfolgt die Zerkleinerung der Erze nach Zusatz von 0,3% Kalk zunächst durch die üblichen Steinbrecher, dann durch 4 Reihen von Walzenmühlen, bis das Material $^{1}/_{4}$zöllige Siebe vollständig passiert. Es wird dann 12^{h} lang mit 0,25%iger Cyanidlösung behandelt, dann 48^{h} lang mit 0,12%iger Cyanidlösung. Trotz dieser sehr einfachen Behandlung wird ein gutes Ausbringen erzielt. Da das Erz nur Gold im Wert von 2 $ pro 1 *t* enthält, dürfen die Gewinnungskosten nicht höher sein, als es bei dieser einfachen Behandlung der Fall ist. Bei einer anderen Anlage desselben Bezirks ist die Gewinnungsart anders. Das Erz wird, nachdem es wie auf dem Werk Wasp Nr. 2 zerkleinert worden ist, noch in Chilenischen Mühlen naß gemahlen, bis es ein 16-Maschen-Sieb (engl.) passiert. Der Erzbrei wird dann in Klassierapparate vom sog. Esperanzatyp geführt und dort in Schlämme und Sande separiert. Beide werden getrennt behandelt, die Schlämme in DORR-Apparaten mit nachfolgender Filtration durch MOORE-Vakuumfilter, die Sande in Laugungsbehältern. Ein Teil der Erze muß infolge des Schwefelgehalts geröstet werden. Der durch Zinkfällung erzielte Niederschlag wird im allgemeinen der Säurebehandlung unterworfen (*Engin-Mining Journ.* **94**, 1221 [1912]).

Die Cyanidpraxis auf der LIBERTY BELL MILL ist wegen der Verwendung warmer Lösungen zur Laugung bemerkenswert. Das in Colorado in San Miguel County gelegene alte Werk verarbeitet Erze, die aus Quarz und Kalkspat bestehen und neben Gold auch Silber enthalten. Sie werden in Pochwerken bei Gegenwart von Cyanidlösung zerkleinert und dann über Amalgamationskupferplatten geführt. Hierauf erfolgt eine Klassifikation und Konzentration und eine Cyanidlaugung der resultierenden Tailings. Die Verwendung warmer Cyanidlösungen ist besonders auf die Extraktion des Silbers, weniger auf die des Goldes von günstigem Einfluß. Die Fällung des Goldes aus den Lösungen erfolgt durch Zinkspäne (*Engin-Mining Journ.* **95**, 9 [1913]).

Auch auf der NEVADA WONDER MILL werden erwärmte Cyanidlösungen zur Laugung verwendet. Das Erz besteht aus reinem Quarz mittlerer Härte, dessen Zerkleinerung keine besonderen Schwierigkeiten macht. Es werden in 24^{h} 110 *t* mit ungefähr 18 Unzen Silber und 0,25 Unzen Gold verarbeitet. Die Zerkleinerung erfolgt durch einen 10×16 Zoll-Blakebrecher, hierauf durch 10 1400-lb.-Stempel, die weitere Feinzerkleinerung durch Chilenische Mühlen und nach Klassifikation durch einen DORR-Apparat in einer Rohrmühle. Die Rührlaugung erfolgt in Pachuca-Behältern nach dem intermittierenden System in auf 26,5° erwärmten Lösungen mit 0,225% Cyankalium- und 0,2% Kalkgehalt. Man hat festgestellt, daß die Extraktion um annähernd 2% fällt, wenn die Laugentemperatur bis oder unter 10° sinkt. Zur Filtration dienen OLIVER-Filter, die Fällung erfolgt in den üblichen Fällkästen durch Zinkspäne. Die Extraktion betrug 1912 94,49% des Goldgehalts und 94,74 des Silbergehalts (*Engin-Mining Journ.* **95**, 693 [1913]).

Schließlich sei noch ein Beispiel der Verarbeitung von Konzentraten (Pyriten) auf Gold angeführt. Auf der GOLDFIELD CONSOLIDATED MILL wird das rohe Konzentrat zunächst mit Alkalicyanid behandelt, wodurch 85% reinen Goldgehalts gewonnen werden, so daß sich der Goldwert des zu röstenden Gutes auf 30 $ und der zu erwartende Röstverlust auf nur 15 Cent für 1 *t* stellt. Für die Cyanidbehandlung dienen 3 Pachuca-Rührapparate; der Verbrauch an Cyanid beträgt $2^{1}/_{2}$ lbs. auf 1 *t* Konzentrat, an Bleiacetat 1 lb. Zum Rösten dienen 2 EDWARDS-Duplexöfen (112×13 Fuß innere Dimensionen, 1456 Quadratfuß Herdfläche), die am Tage je 40 *t* Konzentrat folgender Zusammensetzung durchsetzen: 51,60% SiO_2, 19,90% *Fe*, 18,93% *S*, 2% Al_2O_3, 0,20% *CaO*, 0,10% *MgO*, 0,08% *Sb*, 0,46% *Te* und *Se*, 0,50% *Cu*. Das Gut wird zuvor so vermahlen, daß 80% durch ein Sieb von 150 Maschen hindurchzugehen vermögen, und diese 80% enthalten $92^{1}/_{2}$% des Gesamtschwefels. Trotzdem entweichen nur $1^{1}/_{2}$% des Röstgutes als Staub, und hiervon wird 1% in dem Staubzuge aufgefangen. Das geröstete Konzentrat wird weiter in 4 Pachuca-Behältern behandelt, ohne vorherige Amalgamierung, da Versuche gezeigt haben, daß dabei nur 10% Gold ausgebracht werden. Man erklärt dies dadurch, daß Antimon, Wismut, Tellur und Selen im Ofen nicht vollkommen verdampft werden und ihre Oxyde auf den Goldteilchen eine Haut bilden. Die Ausbeute vor dem Rösten beträgt 91,7%, nach dem Rösten 7,6%, insgesamt 99,3% des Goldgehalts der Konzentrate (Min. Sc. Pr. **106**, 170, 204 [1913]).

Die Ausfällung des Goldes aus den Cyanidlösungen.

Die Cyanidlaugen, mögen sie nun aus der Sickerlaugung der goldführenden Sande, aus der Dekantation von behandelten Schlämmen oder aus der Filtration der Schlämme stammen, werden in Behälter überführt, aus welchen die goldhaltige

Lösung in regelmäßigem Strome zu der Fällanlage geleitet wird. Zur Ausfällung des Goldes wird heute fast ausschließlich metallisches Zink verwendet. Eine Zeitlang schien es, als ob das SIEMENS-HALSKE-Verfahren, welches in elektrolytischer Ausfällung des Goldes aus den Cyanidlösungen besteht, weitere Verbreitung finden würde. Diese Erwartung erfüllte sich aber nicht, nachdem die Zinkfällung erhebliche Verbesserungen, welche weiter unten geschildert werden sollen, erfahren hatte. Bevor auf die Ausfällung mittels Zinks näher eingegangen wird, soll erst kurz das SIEMENS-HALSKE-Verfahren beschrieben werden.

Dieses Verfahren wurde zuerst in großem Maßstabe auf der Worcester Gold Mine in Transvaal eingeführt. Die Fällanlage bestand aus 4 Kästen von 18 Fuß Länge, 7 Fuß Breite und 4 Fuß Tiefe. Oben an den Seiten der Kasten waren Kupferdrähte befestigt, welche den elektrischen Strom von der Dynamomaschine zu den Elektroden führten. Die Anoden bestanden aus Eisen, die Kathoden, auf welche das Gold niedergeschlagen wurde, aus dünnen Bleiblechen. Die Anodenplatten hatten eine Länge von 7 Fuß, eine Breite von 3 Fuß und eine Dicke von $^1/_8$ Zoll. Sie sind vertikal an hölzernen, an den Kasten genagelten Latten aufgehängt und in Kanevas eingehüllt, welcher die geringen Mengen von entstehendem Berlinerblau zurückhält. Die Kathoden sind mittels Drähte in leichte Holzrahmen gespannt, welche zwischen den Eisenplatten aufgehängt werden. Insgesamt betrug die Kathodenoberfläche 3000 Quadratfuß. Man ließ die zu fällende Lösung abwechselnd über und unter den Kanten der Anoden zirkulieren. Das Blei, welches 2—12% Gold enthielt, wurde dann geschmolzen und abgetrieben. Der Bleiverbrauch betrug auf der genannten Anlage 7[illegible]0 lbs. im Monat, entsprechend Kosten in Höhe von $1^1/_2$—2 d pro 1 t Rückstände. Das ausgefällte Gold war verhältnismäßig frei von unedlen Metallen. Die Gesamtkosten der Behandlung betrugen unter 3 s pro 1 t Rückstände. Die Elektroden waren in Abständen von $1^1/_2$ Zoll voneinander angeordnet, und man arbeitete mit einem Strome von 4 V, was ungefähr 0,06 A pro Quadratfuß ergibt. Später wurden kleinere Kästen von 29 Fuß Länge, $3^1/_2$ Fuß Breite und 2 Linien 9 Zoll Tiefe verwendet. Die Eisenanoden wurden in Kanevassäcke eingehüllt und der Zwischenraum zwischen ihnen lose mit Bleispänen ausgefüllt. Die Lösung ließ man dann durch die Bleispäne zirkulieren.

Eine der Hauptschwierigkeiten bei der elektrischen Fällung liegt in dem großen Widerstande, welcher dem Durchgange des Stromes durch die angewendeten, sehr verdünnten Lösungen entgegengesetzt wurde. Um diesen soviel wie möglich zu verringern, müssen die Elektroden eine sehr bedeutende Größe haben und die Entfernungen zwischen Kathoden und Anoden sehr gering sein. Der Hauptvorteil des SIEMENS-HALSKE-Verfahrens zur Fällung des Goldes liegt darin, daß zur Auflösung des Goldes sehr verdünnte Lösungen verwendet werden können und daß infolgedessen der Cyanidverlust verhältnismäßig gering ist. Dieser Vorteil kann aber jetzt auch durch die Zinkfällung erzielt werden, seitdem sie durch verschiedene Modifikationen verbessert worden ist, worauf im folgenden näher eingegangen werden soll.

Die Fällung des Goldes aus den Cyanidlösungen durch Zink kann durch folgende Reaktionsgleichung ausgedrückt werden:

$$KAu(CN)_2 + 2\,KCN + Zn + H_2O = K_2Zn(CN)_4 + Au + H + KOH.$$

Bei Abwesenheit von freiem Cyanid tritt folgende Reaktion auf:

$$KAu(CN)_2 + Zn + H_2O = Zn(CN)_2 + Au + H + KOH.$$

Außerdem kommen entsprechend der Zusammensetzung der Cyanidlösungen bei der Fällung durch Zink folgende Reaktionen in Betracht:

$$Zn + 4\,KCN + 2\,H_2O = K_2Zn(CN)_4 + 2\,H + 2\,KOH. \qquad Zn + 2\,KOH = Zn(OK)_2 + 2\,H.$$
$$Zn(OK)_2 + 4\,KCN + 2\,H_2O = K_2Zn(CN)_4 + 4\,KOH.$$

Ferner wird etwa durch Oxydation des Zinks an der Luft gebildetes ZnO durch die Alkalien bzw. freies Cyanid der Cyanidlösungen in Zinkat bzw. Zinkhydroxyd bzw. Kalium-Zink-Doppelcyanid übergeführt. In sehr schwachen Cyanidlösungen hat Kalium-Zink-Doppelcyanid die Neigung, zu dissoziieren:

$$K_2Zn(CN)_4 = 2\,KCN + Zn(CN)_2.$$

Das gebildete Zinkcyanid ist unlöslich in Wasser, so daß es sich in sehr verdünnten Cyanidlösungen in Form eines weißen Niederschlags in den Zinkfällkästen ausscheidet. Durch Alkali wird es gemäß folgender Gleichung aufgelöst:

$$Zn(CN)_2 + 4\,KOH = 2\,KCN + Zn(OK)_2 + 2\,H_2O.$$
$$2\,Zn(CN)_2 + 4\,KOH = K_2Zn(CN)_4 + Zn(OK)_2 + 2\,H_2O.$$

Aus diesen Gleichungen ersieht man, daß der weiße Niederschlag von Zinkcyanid in Lösungen, welche genügend Alkali enthalten, nicht auftreten wird.

Die von den Laugeanlagen kommende Lösung enthält häufig suspendierte Substanzen oder Schlämme, welche auf die Fällung schädlich wirken und durch Absetzenlassen oder Sandfilter entfernt werden müssen. Letztere bestehen aus Kästen

oder kleinen Behältern mit Filterböden ähnlich den Sandlaugebehältern, nur mit dem Unterschiede, daß das Filtertuch sehr porös ist. Es wird mit einer Schicht grobem Sande von ungefähr 30 *cm* Dicke überdeckt. Der sich auf der Sanddecke absetzende Schlamm wird periodisch weggekratzt. Schließlich hat man für Klärzwecke auch Platten- und Rahmenfilterpressen angewendet.

Die Fällkästen, welche die zur Ausfällung des Goldes bestimmte Zinkmasse aufnehmen, sind, wie Abb. 21 zeigt, so eingerichtet, daß die Lösung durch die Späne von unten in aufwärts steigendem Strome durchfließt. Hierdurch erhält man bessere Resultate, als wenn man die Lösung im umgekehrten Strome durchfließen läßt. Die Bewegung der Lösung ist leichter, ruhiger und ihre Verteilung gleichmäßiger. Außerdem kommt sie zuerst mit dem auf dem Boden befindlichen, zum Teile verbrauchten Zink und dann erst mit dem frischeren, oben nachgefüllten Zink in Berührung, wodurch man eine wirksamere Fällung, eine größere Wirtschaftlichkeit im Zinkverbrauche und weniger technische Schwierigkeiten hat. Auch wird durch die Aufwärtsbewegung der Lösung das Aufsteigen der gebildeten Wasserstoffbläschen befördert, welche sonst an dem Zink haften bleiben und dadurch die Fällung beeinträchtigen würden.

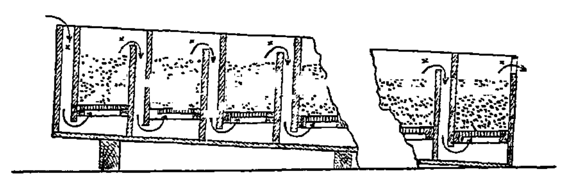


Abb. 21. Zink-Fällkasten.

In dem Boden jeder Abteilung ist ein Sieb oder falscher Boden in einer Höhe von 15 *cm* über dem eigentlichen Boden des Fällkastens angeordnet. Es hat den Zweck, das Zink in einiger Entfernung von dem Boden des Kastens zu halten, damit die Lösung leicht in den unteren Teil einfließen und gleichmäßig durch die Masse aufsteigen kann, und daß ferner ein Raum unterhalb des Siebes für die Aufnahme des von dem Zink abgefallenen und durch das Sieb gehenden Goldschlamms vorhanden ist. Die erste Abteilung des Fällkastens wird häufig zum Absetzen zwecks Klärung der Lösung verwendet, und man bringt deshalb kein Zink hinein; durch die letzte Abteilung wird in ähnlicher Weise der feine Goldschlamm verhindert, mitgeführt zu werden, wenn der Inhalt des Kastens aufgerührt wird oder der Strom zu stark ist. Häufig wird in diesen Endabteilungen ein Filter aus groben Sanden, Sägespänen oder Filtertuch verwendet, welches ev. beim Verschmelzen des Goldschlamms mit zugegeben wird. Die Größe der Fällkästen ist verschieden. Meistens stellt man einen Zinkkasten aus 8 Abteilungen mit Aufwärtsströmung her, von welchen jede eine Länge von 0,525 *m*, eine Breite von 0,68 *m* und eine Tiefe von 0,82 *m* über dem Siebe haben. Jede Abteilung dieses Kastens faßt ungefähr 0,3 m^3 Zinkspäne, der gesamte Kasten also, wenn man die erste und letzte Abteilung zum Absetzen verwendet, insgesamt 1,8 m^3.

Die Größe der Fällkästen wird gewöhnlich so gewählt, daß pro 1 *t* in 24^h zu fällender Lösung etwa 0,03 m^3 Raum kommt. Die Zahl der Abteilungen, welche mit Zinkspänen gefüllt werden, hängt von der Menge der Lösung ab, welche durchgeschickt wird, und von der Wirksamkeit der Fällung. Es darf natürlich nicht mehr Zink in den Kästen gehalten werden, als für eine gute Ausfällung des Goldes erforderlich ist, damit nicht unnötig der Zinkverbrauch erhöht wird. Es genügt, wenn in einer oder zwei der unteren Abteilungen die Zinkspäne glänzend bleiben; denn man kann daraus ersehen, daß die Fällung gut ist. Wenn in mehreren der unteren Abteilungen des Fällkastens das Zink glänzend bleibt und Untersuchungen von Proben der Lösungen aus den verschiedenen Abteilungen zeigen, daß das Gold in den oberen Abteilungen vollständig ausgefällt worden ist, so läßt man entweder die unteren Abteilungen frei von Zinkspänen oder erhöht die Geschwindigkeit des Lösungsstroms.

Für die Fällung gilt naturgemäß der Grundsatz, daß der Lösung eine genügend große Oberfläche von Zink dargeboten wird. Wenn die Fällung durch Späne erfolgt, so stellt man solche von 1—3 *mm* Breite und von 0,06—0,015 *mm* Stärke her. Von diesen Zinkspänen werden ungefähr 0,3—0,4 *kg* in jede Abteilung der Zinkkästen gebracht und ziemlich fest hineingedrückt. Beim Einpacken der Zinkspäne in die Kästen muß die größte Sorgfalt obwalten, um zu vermeiden, daß sich Kanäle bilden, welche Lauge unzersetzt passieren lassen. Das Packen der Kästen erfolgt gewöhnlich jeden zweiten oder dritten Tag, u. zw. wird zuerst grobes und schon benutztes Zink hineingetan, während die unteren Abteilungen mit frischen Zinkspänen beschickt werden. Die maximale Wirksamkeit der Fällung wird erreicht, wenn ein gleiches *Vol.* Lösung durch jeden *Vol.-Tl.* Zinkspäne fließt, wofür die Bedingungen am günstigsten sind, wenn die Zinkspäne frisch eingepackt worden sind. Diese maximale Fällwirkung verringert sich schnell, da sich bald Kanäle bilden, was man durch Neupackung des Zinks zu beheben hat. Ein Zeichen dafür, daß die Fällung gut ist, bildet das Aufsteigen von Wasserstoffbläschen an die Oberfläche. Eine zu starke Wasserstoffbildung ist unerwünscht, da sie einen großen Zinkverbrauch, bewirkt durch starke Cyanidlösungen und durch zu hohe Alkalität,

anzeigt. Ein Überschuß von Kalk oder Alkali kann eine Fällung von Calciumsalzen oder anderen Verbindungen verursachen, während Mangel an Alkali oder Cyanid einen Niederschlag von Zinkhydroxyd, Zinkcyanid oder Zink-Kaliumferrocyanid erzeugt. Letzterer bildet sich in den oberen Abteilungen der Zinkkästen und beeinträchtigt die Fällung, indem er das Metall überzieht. Sehr zweckmäßig ist es, den Strom der schwachen und der starken Cyanidlösungen abwechselnd in die verschiedenen Fällkästen fließen zu lassen. Häufig wird die Stärke der schwachen Lösung auch dadurch erhöht, daß man in die erste Abteilung des Fällkastens tropfenweise eine starke Cyanidlösung zufließen läßt oder das zur Ergänzung des Cyanidverbrauchs zuzugebende Cyanid dem Behälter zuführt, aus welchem die Goldlösung zur Fällanlage geleitet wird.

Wie schon oben erwähnt, hat man die Vorteile des SIEMENS-HALSKE-Verfahrens der elektrischen Fällung aus schwachen Lösungen auch durch Modifikation der Fällung durch Zink erreicht. Die Abänderung besteht darin, daß man die frisch gedrehten Zinkspäne in eine 5—10%ige Lösung von Bleiacetat taucht, bis sie von niedergeschlagenem Blei schwarz überzogen sind. Zuweilen läßt man auch in die erste Abteilung der Fällkästen eine 1%ige Bleiacetatlösung eintropfen. Durch das auf dem Zink niedergeschlagene Blei wird ein galvanisches Element gebildet, welches die Fällung bedeutend fördert und die Möglichkeit gibt, auch in schwachen Cyanidlösungen eine gute Fällung zu erzielen.

Was den Zinkverbrauch anbetrifft, so wird bei dem Fällprozeß Zink in chemischer wie in mechanischer Hinsicht verbraucht. Das chemisch verbrauchte Zink geht mit der Lösung weg und wird zum Teil mit den Rückständen, in welchen Lösung verbleibt, auf die Halde gebracht, zum Teil wird es während der Laugung des Erzes ausgefällt. Die Natur dieser Ausfällung ist nicht genau bekannt; doch erfolgt sie wahrscheinlich durch Alkalisulfid unter Bildung von Zinksulfid. Auch kann das Zink-Alkali-Doppelcyanid während der Laugung in freies Alkalicyanid unter Fällung von Zinkoxyd und Zinkcyanid umgewandelt werden. Daß eine solche Ausfällung tatsächlich stattfindet, ergibt sich aus der interessanten Tatsache, daß die Menge des Zinkgehalts in den Betriebslösungen des Cyanidprozesses ziemlich konstant bleibt, selbst wenn die Lösung jahrelang weiter verwendet wird. Während des Fällprozesses wird mechanisch Zink dadurch verbraucht, daß mit dem ausgefällten Goldschlamme eine große Menge Zink mitgeführt wird und bei der Verarbeitung des Niederschlags verlorengeht. Der gesamte Zinkverbrauch wird gewöhnlich in bezug auf die Zahl der verarbeiteten Tonnen Erze angegeben. Die Menge der verwendeten Zinkspäne schwankt dementsprechend von $^1/_{16}$ bis $^1/_4$ *kg* pro 1 *t* verarbeitetes Erz und von 4—20 Tl. Zink auf 1 Tl. Gold. Theoretisch genügt 1 Tl. Zink zur Ausfällung von 3 Tl. Gold.

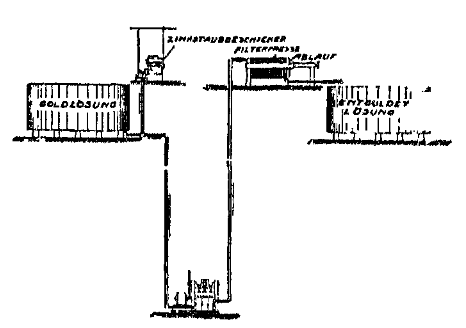


Abb. 22. Zinkstaub-Fällanlage.

Die Tatsache, daß die Ausfällung des Goldes durch Zink umso besser erfolgt, je größer die dargebotene Zinkoberfläche ist, läßt es erklärlich erscheinen, daß zur Ausfällung das Zink in Form von Zinkstaub herangezogen wurde.

Heute geschieht das fast allgemein nach dem Verfahren von MERRILL. Die auszufällenden Goldlösungen werden in Behälter geführt, welche durch eine Plungerpumpe mit einer Filterpresse in Verbindung stehen. Auf dem Wege vom Behälter zu der Pumpe wird der angesaugten Lösung mit Hilfe einer Rohrleitung, welche mit einer besonderen Apparatur zum Anrühren des Zinkstaubs mit Flüssigkeit verbunden ist, der Zinkstaub zugeführt (vgl. Abb. 22). Diese Apparatur besteht aus einem Beschickungstrichter, an dessen Boden sich ein Transportschneckengetriebe anschließt. Letzteres führt den trockenen Zinkstaub in einen kleinen Mischer ein, welcher nach dem Prinzip der Kugelmühlen eingerichtet ist und die Aufgabe hat, den Zinkstaub möglichst gleichmäßig mit einer geeigneten Flüssigkeit, meist ebenfalls einer Cyanidlösung aus dem Betriebe, zu mischen. Diese

Mischung oder Emulsion, wie sie meist bezeichnet wird, vereinigt sich nun durch die obenerwähnte Rohrleitung vor der Plungerpumpe mit der Goldlösung. Pumpe und Zinkmischungsapparat werden von dem gleichen Motor betrieben, so daß die Zufuhr von Zink ganz von dem Arbeitsgange der Pumpe abhängig ist. Die von MERRILL konstruierten Pressen haben, abweichend von den bis dahin bekannten Filterpressen, dreieckige Filterrahmen, in welche die Mischung der Goldlösung mit dem Zinkstaub unten eintritt, damit innerhalb der sich allmählich füllenden Rahmen der Schlamm ständig in Bewegung gehalten und eine möglichst große Fällungsleistung des Zinks erzielt wird. Das gefällte Gold sammelt sich mit dem überschüssigen Fällungsmittel innerhalb der Rahmen zwischen den Filtertüchern. In vielen Fällen, besonders dann, wenn verhältnismäßig goldarme Lösungen vorliegen, ist es erforderlich, die Zeit der Berührung zwischen Zink und Lösung möglichst zu verlängern. Es wird deswegen der Weg vom Punkt des Zutritts des Zinks zu der Goldlösung tunlichst verlängert, zuweilen sogar dadurch, daß man zwischen dem Behälter für die reiche Goldlösung und der Pumpe noch eine Anzahl von Mischbottichen einschaltet, in denen der Zinkniederschlag mit der Lösung noch eine Zeitlang in Bewegung gehalten wird, ehe die Mischung von der Pumpe weiterbefördert wird. MERRILL hat schon an einer großen Zahl von Anlagen den Beweis geliefert, daß mit Hilfe seines Verfahrens eine gleichmäßige und wirksame Fällung erreicht wird bei Verbrauch geringerer Mengen und einer billigeren Sorte von Zink, als in dem Zinkfällungskasten möglich ist. Auch die weitere Verarbeitung des Goldniederschlags soll einfacher sein und weniger Arbeit erfordern.

Eine weitere Modifikation der Fällung durch Zink haben J. S. MAC ARTHUR und J. HUTTON vorgeschlagen. Die Methode besteht darin, daß das Zink in Form von Zinkblech von 25—50 *mm* Länge und 6—13 *mm* Breite verwendet wird. Beim Schneiden dieser Stücke biegen sich die Kanten und Ecken um, so daß die Stücke einander beim Einlegen in die Fällkästen nur an den Kanten berühren und infolgedessen für die Zirkulation der Goldlösung Kanäle von gleichmäßiger Breite zwischen den Blechstücken vorhanden sind. In die einzelnen Abteilungen des Fällkastens werden ungefähr 25 *kg* Zink in der beschriebenen Form hineingegeben, so daß die 10 Abteilungen eines Fällkastens ungefähr $^1/_4$ *t* Zinkblechstücke enthalten. Während 24^h laufen ungefähr 70—80 *t* Lösung durch die Kästen; die Strömung ist also sehr schnell, da 10 *t* Lösung auf den Kubikfuß Zink in 24^h kommen. Bei dem „Clean-Up", wie die periodisch erfolgende Entfernung des ausgefällten Goldes zwecks Zugutemachens genannt wird, wird die Lösung von dem Zink dekantiert; die Zinkstücke werden zusammengebracht und durch einfache Siebe gewaschen. Sie werden dann entfernt, während der Niederschlag aus den Kästen ausgewaschen wird. Er ist reich an Gold und zinkfrei. Oft enthält er 50% Feingehalt. Der Cyanidverbrauch beträgt ungefähr 0,5 *kg* pro 1 *t*, der Zinkverbrauch das 2,4—4,8fache des ausgebrachten Goldes. Dieses neue Verfahren der Ausfällung des Goldes durch Zink findet auf der Kaveira-Mine in Portugal Anwendung. Eine weitere Einführung scheint es bisher noch nicht gefunden zu haben.

Während bei der Cyanidlaugung die Anwesenheit von Sauerstoff nützlich, ja sogar erforderlich ist, wirkt Sauerstoff bei der Ausfällung des Goldes aus der Cyanidlösung durch Oxydation des Zinks überaus schädlich. Es ist das Verdienst von CROWE, dies erkannt und durch ein einfaches Verfahren eine ganz bedeutende Verringerung des Zinkverbrauchs erzielt zu haben. Sein Verfahren besteht darin, daß den Goldlösungen der freie Sauerstoff dadurch entzogen wird, daß sie ständig durch einen geschlossenen Behälter gepumpt werden, in dem vermittels einer kleinen Vakuumpumpe Unterdruck erzeugt wird. Durch die Einführung des CROWE-Verfahrens soll der Zinkverbrauch, auf die Gewichtsmenge Erz berechnet, von 0,006—0,09 auf 0,002—0,0025% zurückgegangen sein.

Das vorübergehend als Fällungsmittel angewandte Aluminium ist heute wieder vollkommen aufgegeben.

Das durch Zinkspäne oder Zinkstaub ausgefällte Gold wird gewöhnlich halbmonatlich oder monatlich einmal aus den Zinkkästen oder Pressen entfernt und auf Feingold verarbeitet („Clean-Up"). Einige Stunden, bevor man hiermit beginnt, ist es üblich, durch die Fällkästen eine 0,75—1%ige Cyanidlösung laufen zu lassen, um den auf dem Zink niedergeschlagenen Gold-Silber-Schlamm abzulösen und etwaigen weißen Niederschlag in Lösung zu bringen. Hierauf wird die starke Cyanidlösung durch Wasser verdrängt, das man etwa eine Stunde oder länger durchlaufen läßt, damit das Gold nicht wieder aufgelöst wird und mit dem Goldniederschlag kein Cyanid verlorengeht. Aus der ersten Abteilung des Fällkastens nimmt man nun das Zink mit der Hand heraus und legt es in mit Wasser gefüllte Behälter, damit es sich nicht an der Luft oxydiert. Auch das Sieb des falschen Bodens wird aus der Abteilung des Fällkastens herausgenommen und durch ein neues ersetzt. Das entfernte Zink wird darauf mit Wasser möglichst frei von allem Goldschlamm gewaschen, wobei man möglichst große Sorgfalt obwalten läßt, um das Zink nicht in kurze Stücke zu brechen. Man erhält hierbei 3 Produkte, nämlich

den durch das Sieb fallenden Goldschlamm, gewaschene, nicht durch das Sieb fallende, kurze Stücke von Zinkspänen und die langen gewaschenen Zinkspänebündel. Nachdem alles Zink aus der ersten Abteilung des Fällkastens auf diese Weise gewaschen worden ist, wird der Abzugsstöpsel im Boden der Abteilung geöffnet, um das Wasser und den Goldschlamm durch eine Rinne in einen Behälter laufen zu lassen. Die Abteilung des Fällkastens wird mit ein wenig reinem Wasser ausgewaschen, der Stöpsel und der Siebboden wieder an Ort und Stelle gebracht. Auf den Siebboden wird nun eine Schicht von 5—8 *cm* Höhe neuen Zinks aufgebracht und gleichmäßig verteilt. Auf die Schicht neuen Zinks legt man eine 5 *cm* dicke Schicht aus den gewaschenen kurzen Zinkstücken und hierüber eine Schicht von gewaschenen Zinkspänebündeln, auf welche Schicht wieder kurze Zinkstücke u. s. w. folgen. Das Zink wird möglichst unter Wasser gehalten, um Oxydation zu vermeiden. Die anderen Abteilungen des Fällkastens werden in gleicher Weise behandelt, und der aus den Abteilungen fließende Goldschlamm wird durch ein Sieb von 10—20 Maschen in den Clean-Up-Behälter hineingewaschen. Wenn der Niederschlag nun nicht der Säurebehandlung unterworfen wird, so wird er in eine kleine Platten- und Rahmenfilterpresse gepumpt, wo er durch Durchblasen getrocknet werden kann. Zuweilen läßt man den Niederschlag auch in einen kleinen Behälter mit falschem Boden, ähnlich den Laugenbehältern für Sande, laufen und saugt dann die Feuchtigkeit ab, wodurch der Niederschlag teilweise getrocknet wird. Das abgesaugte Wasser wird in beiden Fällen wieder in die Zinkfällkästen gepumpt, damit etwaiger feiner Goldniederschlag nicht verlorengeht.

Die Verarbeitung des Goldniederschlages kann auf 4 Arten erfolgen, nämlich 1. durch einfaches Schmelzen, 2. durch Rösten und Schmelzen, 3. durch Säurebehandlung mit nachfolgendem Schmelzen mit oder ohne Röstung und 4. durch Schmelzen mit Bleiglätte und nachfolgendes Abtreiben.

Das direkte Schmelzen ist naturgemäß dann am Platz, wenn ein Niederschlag mit hohem Gehalt an Gold und geringem Gehalt an Zink, d. h. ein Niederschlag, welcher durch ein Sieb von 40—60 Maschen pro engl. Zoll fällt, vorliegt. Mit steigendem Zinkgehalt des Niederschlags wird beim direkten Schmelzen aber auch der Feingehalt des erschmolzenen Goldes geringer, da mehr Zink in den Goldbarren übergeht. Auch ist die Gefahr vorhanden, daß mit den dichten, abdestillierenden Zinkdämpfen mechanisch Gold mitgeführt wird.

Durch das Rösten des Niederschlags vor dem Schmelzen soll das Zink in Oxyd überführt werden, damit es beim Verschmelzen leichter in die Schlacke als in das Gold übergeht. Andere unedle Metalle und Substanzen werden mehr oder weniger oxydiert bzw. zersetzt oder verflüchtigt, so daß ein höherer Feingehalt des Goldes erzielt wird. Das Rösten empfiehlt sich besonders bei gröberen, viel Zink enthaltenden Niederschlägen. Der zu röstende Niederschlag wird dann in schweren gußeisernen Pfannen in den Röstofen gesetzt. Die Röstung muß langsam und bei einer Temperatur erfolgen, bei welcher das Zink sich oxydiert und nicht verflüchtigt. Zuweilen mischt man 3—10% Salpeter vor dem Rösten zur Beförderung der Oxydbildung hinzu.

Die Verarbeitung des Goldniederschlags erfolgt am häufigsten durch Behandlung mit Säure. In dem Behälter, in welchen der Niederschlag aus den Zinkfällkästen überführt worden ist, läßt man den Niederschlag absitzen, worauf man die überstehende Flüssigkeit dekantiert. Als Säure verwendet man Schwefelsäure, Salzsäure, ev. auch Natriumbisulfat. Die Verwendung von Salpetersäure empfiehlt sich nicht, da sie mehr als andere Säuren goldauflösend wirkt. Salzsäure ist zwar teurer als Schwefelsäure, hat aber den Vorteil, daß sie mit dem Kalk und Blei lösliche Chloride bildet, welche durch Waschen entfernt werden können.

Am häufigsten wird zur Säurebehandlung des Goldniederschlags Schwefelsäure verwendet. Nachdem die Flüssigkeit über dem abgesetzten Goldschlamm im

Behälter, welcher entweder aus Holz oder aus Eisen mit Bleiauskleidung besteht und mit einer Abzugshaube bedeckt ist, dekantiert worden ist, wird die Schwefelsäure langsam zugeführt, um ein Überschäumen zu vermeiden. Die Menge der zugeführten Schwefelsäure wird so groß gewählt, daß man eine 10—20%ige Schwefelsäurelösung erhält. Nach Auflösung des Zinks wird noch $^1/_2{}^h$ gerührt. Die diese Arbeiten ausführende Person muß sich vor dem Einatmen der entstehenden Dämpfe schützen, da sie etwas Cyanwasserstoff, unter Umständen auch Arsenwasserstoff, mit sich führen. Der Niederschlag wird durch Dekantieren von der Sulfatlösung getrennt, einige Male gewaschen und durch eine kleine Platten- und Rahmenfilterpresse oder ein Vakuumfilter gepumpt. Sämtliches Waschwasser wird in einem Behälter gesammelt, in welchem man es bis zum nächsten Clean-Up absetzen läßt und dann das überstehende Wasser abzieht. Der teilweise getrocknete Goldschlamm wird, wenn er nur geringe Mengen von Feuchtigkeit enthält, ohne weitere Trocknung mit den Flußmitteln vermischt und geschmolzen. Anderenfalls wird er erst getrocknet oder auch geröstet. Der so vorbereitete Niederschlag ist in seiner Zusammensetzung verschieden. Er enthält außer den Edelmetallen Gold und Silber hauptsächlich Metalle und Basen in Form von Oxyden und Sulfaten, ferner auch Metalle als solche und andere reduzierte Substanzen sowie Kieselsäure und Kalk. Nach der Zusammensetzung des Niederschlags richtet sich die Auswahl der zum Verschmelzen verwendeten Flußmittel. Für normale Niederschläge bewegen sich die Zusammensetzungen der zuzugebenden Flußmittel zwischen folgenden Grenzen:

	Niedrighaltiger Niederschlag 100 Tl.	Hochhaltiger Niederschlag 100 Tl.
Boraxglas	12 Tl.	30 Tl.
Natriumcarbonat	6 „	15 „
Sand	3 „	8 „

Das Boraxglas, ein saures Flußmittel, verbindet sich mit den Basen und Oxyden der unedlen Metalle zu Boraten und löst die Metalloxyde auf, so daß sie in der Schlacke suspendiert bleiben. Das Natriumcarbonat als basisches Flußmittel verbindet sich mit den sauren Bestandteilen des Niederschlags, welche in der Hauptsache aus Kieselsäure bestehen, unter Bildung eines Natriumsilicats, welches als Flußmittel auf Basen und Metalloxyde einwirkt. Die Silicate erniedrigen unter Zusammenwirkung mit den Boraten den Schmelzpunkt der Beschickung und fördern die Bildung einer leichtflüssigen Schmelze.

Wenn der Zinkgehalt des Niederschlags sehr hoch ist, fügt man noch 3—10% Salpeter zu. Wenn der Goldschlamm Blei enthält, hat man sogar zuweilen 20% Salpeter zugegeben, um die unedlen Metalle zu oxydieren. Als Oxydationsmittel ist auch vielfach Mangansuperoxyd in Mengen bis zu 40%, insbesondere zur Oxydation von Blei, verwendet worden, welches bei Verwendung von verbleiten Zinkspänen gewöhnlich in den Goldniederschlag gelangt. Die Verwendung von Mangandioxyd an Stelle von Salpeter ist insofern vorteilhaft, als es nicht so stark wie dieser die zum Schmelzen verwendeten Tiegel angreift, welche aus 2 Tl. Graphit und 1 Tl. Ton als Bindemittel bestehen und scharf getrocknet sein müssen.

Von Wichtigkeit ist ein leichtes Fließen der Schmelze. Durch Soda wird die Leichtflüssigkeit erhöht; doch muß man sich vor einem Überschuß an Soda ohne genügend Kieselsäure wegen der korrodierenden Wirkung auf den Tiegel hüten. Durch Borax wird die Leichtflüssigkeit unter normalen Verhältnissen erhöht; ein zu hoher Überschuß macht aber die Schlacke dick. Sand in einer Menge, welche eine neutrale Schlacke ergibt, erzeugt eine leichtflüssige Schmelze, welche mit wachsendem Gehalt an Kieselsäure teigiger wird. Je höher der Kieselsäuregehalt, desto geringer ist die Korrosion des Tiegels. Das Auftreten von Graphit in der Schlacke zeigt an, daß der Tiegel angegriffen wird und daß der Schmelze mehr Kieselsäure zugeführt werden muß. Die Schmelze muß einige Zeit in ruhigem

Fluß gehalten werden, damit sich das Edelmetall des Tiegels absetzen kann. Wenn die Schlacke zu dick ist, verbreiten sich kleine Teilchen des Edelmetalls durch die Schlacke oder setzen sich oben auf dem gegossenen Barren an.

Zum Schmelzen wird entweder ein feststehender Ofen, aus welchem der Tiegel nach beendeter Schmelze zwecks Ausgießens des Goldbarrens mit Zangen herausgehoben werden muß, oder neuerdings ein Kippofen verwendet. Als Brennmaterial werden Kohle, Koks, Holzkohle sowie auch Öl verwendet. Die Form für den Goldbarren wird mit einer Kalkemulsion oder einer Mischung von Ruß und Öl ausgestrichen, um das Anhaften des Metalls zu vermeiden, und muß gut vorgewärmt werden.

Die beim Schmelzen des Goldbarrens erhaltene Schlacke enthält noch beträchtliche Mengen Gold. Letzteres wird gewöhnlich dadurch gewonnen, daß man die Schlacke zerkleinert und das Gold zum größten Teil durch Amalgamation gewinnt, während man die Amalgamationsrückstände der Cyanidlaugung unterwirft.

Die Verschmelzung des Niederschlags mit Bleiglätte, verbunden mit nachfolgendem Abtreiben, wird folgendermaßen ausgeführt. Der Niederschlag wird mit oder ohne vorherige Säurebehandlung getrocknet und mit Bleiglätte, Borax, Quarzsand und gepulvertem Koks gemischt und brikettiert. Die Briketts werden in einem Treibofen geschmolzen und die erhaltene Schlacke abgezogen. Das Blei wird vermittels eines durchgeblasenen Luftstroms zu Bleiglätte oxydiert, welche abgezogen, gemahlen und für die nächste Schmelzung wieder verwendet wird. Das zurückgebliebene Feingold wird in Graphittiegeln eingeschmolzen und in Barrenform gegossen. Die Schlacke, die Treibherde, der Kehricht und die Nebenprodukte werden in einem kleinen Bleihochofen verschmolzen und das erzeugte Blei später abgetrieben. Diese Methode eignet sich besonders für große Werke mit hoher Produktion und ist dann gewöhnlich billiger und einfacher als die übrigen Methoden.

Nachstehend sei die Arbeitsweise bei Anwendung des soeben beschriebenen Verfahrens in Cerro Prieto, Sonora, wiedergegeben. Der Zinkstaubniederschlag wird in Trockenpfannen von 100 *kg* Fassung 12^h lang über Holzfeuer im Ofen getrocknet; dann wird er durch ein 6 Maschen Sieb in einen Kasten überführt, dessen Boden mit einer Schicht von Boraxglas oder gemahlener Probierschlacke bedeckt ist. Der Niederschlag hat 35–45% Feingehalt, 25–35% Zink und 10–20% Blei nebst etwa 10% Wasser. Je nach dem Feingehalt wird er mit 90–120 *Gew.-Tl* Bleiglätte, 30 Tl. alter, von demselben Verfahren stammender Schlacke und je nach dem Zinkgehalt mit 10–20 Tl. Boraxglas und 30–20 Tl. Probierschlacke, schließlich mit 5–9 Tl. Koks zwecks Reduktion der Bleiglätte, 8–9 Tl. SiO_2, je nach dem Zinkgehalt, und 5 Tl. Soda gemischt. Das Mischprodukt wird in Filtertücher zu Paketen von 6–8 lbs. eingebunden. Für Schmelzen und Abtreiben wird ein einziger Ofen mit Rohölfeuerung verwendet. Die Druckluft für den Ölbrenner wird zwecks Wärmeersparnis durch die Feuerbrücke geführt. Das Einschmelzen und Abtreiben erfolgt in den gewöhnlichen Treibherden. Der Herd für das Einschmelzen wird aus einem Gemisch von 180 lbs. feuerfestem Ton, 60 lbs. Portlandzement, 60 lbs. altem Herdmaterial von 20-Maschen-Größe hergestellt. Für die Herstellung des Abtreibherdes werden 160 lbs. Kalkstein, 156 lbs. feuerfester Ton, 52 lbs. Portlandzement und 52 lbs. altes Herdmaterial vermischt. Bei der Mischung wird nur wenig Wasser zugegeben, da der Herd beim Trocknen sonst springt. Beide Herde werden in besonderen Formen gestampft, wobei bei dem Schmelzherd gußeiserne Platten zur Verstärkung ringsherum verwendet werden. Man schmilzt zunächst einen Barren Werkblei ein und führt dann ein Paket des Niederschlaggemisches zu, nach dessen Einschmelzung 2 weitere Pakete. Wenn in dem geschmolzenen Bade keine Reaktion mehr stattfindet, wird in den an der Vorderseite des Herdes angebrachten Knochenaschenstopfen eine Rinne geschnitten und ein Tiegel voll Schlacke abgezogen, wobei der Herd vermittels Rades und Spindel gehoben und gesenkt werden kann. Hierauf wird die Rinne wieder mit Knochenasche ausgefüllt und weitere Pakete, u. zw. 10 Stück auf einmal, hinzugefügt. Die Schlacke wird alle $1^1/_2{}^h$ abgezogen. Schließlich wird das Blei in Formen abgestochen, der Schmelzherd durch einen Treibherd ersetzt und das Blei in einem Luftstrom abgetrieben. Wenn das Bad frei von Bleiglätte ist, wird der Treibherd auf einen eisernen Wagen gesenkt, aus dem Ofen herausgezogen und das Schmelzprodukt mit geraden zugespitzten Stangen aufgebrochen, schließlich in einem Steele-Harvey-Kippofen mit Ölfeuerung eingeschmolzen und in Barren gegossen. Diese enthalten ungefähr 975 Feingehalt an Gold und Silber. Das Ausbringen beträgt 98–99,5%, durchschnittlich 98,4%. Ungefähr 20% der Schlacke werden gemahlen und als Flußmittel wieder in den Ofen zurückgegeben, der Rest wird aufgestapelt und gelegentlich an eine Hütte verkauft. Die Schlacke enthält 1–2 Unzen Gold pro *t*, 10–20 Unzen Silber pro *t* und ungefähr 5% Blei. Die Bleiglätte, die durchschnittlich 16,72 Unzen Gold und 147,59 Unzen Silber enthält, wird wieder verwendet (*Metall u. Erz* **1913**, 635–636).

Ebenso wie bei dem aus den Cyanidlaugen ausgefällten Gold ein raffinierendes Schmelzen notwendig ist, so ist dies auch bei dem mit den anderen Verfahren erhaltenen Gold der Fall. Dieses raffinierende Schmelzen wird in genau derselben Weise ausgeführt wie bei dem durch den Cyanidprozeß gewonnenen Gold; nur hat sich naturgemäß der Zusatz von Flußmitteln beim Verschmelzen nach der Zusammensetzung des zu raffinierenden unreinen Goldes zu richten. Enthält das zu raffinierende Gold nur wenig Schmutz oder unedle Metalle, so brauchen nur sehr wenig Flußmittel zugegeben zu werden, und es genügt häufig in solchen Fällen ein Löffel voll Natriumcarbonat und Salpeter. Bei größerem Gehalt an Verunreinigungen ist die Verwendung einer größeren Menge des Flußmittelgemisches notwendig, dessen Zusammensetzung sich im übrigen nach der Natur der Verunreinigungen richtet.

Die so erschmolzenen Goldbarren haben je nach der Zusammensetzung des Goldes im Erz selbst und je nach der Art des Raffinationsschmelzens eine verschiedene Zusammensetzung. Sie werden in dieser Barrenform an die Scheideanstalten verkauft, wobei als Wertmesser der Feingehalt an Edelmetall dient. Für den Feingehalt ist eine bestimmte Mindestgrenze vorgeschrieben. Wenn diese unterschritten wird, werden bestimmte Abzüge gemacht.

Der Goldgehalt des im Erz vorkommenden Edelmetalls schwankt von 0–100%. Das gediegene Gold enthält stets mehr oder weniger Silber. Das feinste Gold, welches bisher gefunden worden ist, ist das von Mount Morgan mit 997 Feingehalt an Gold mit etwas Kupfer und Spuren von Eisen. Das mit dem Laugeprozeß gewonnene Gold ist je nach der angewendeten Fällungsmethode verschieden. So enthält das in den Cyanidlaugen mit Zink ausgefällte Gold selbst nach weitgehender Raffination stets mehr oder weniger Zink. Das bei dem Amalgamationsprozeß durch Destillation von Goldamalgam gewonnene Gold hat je nach der Natur des Erzes einen sehr verschiedenen Feingehalt. Seifengold ist gewöhnlich feiner als Berggold, da es einen geringeren Gehalt an Silber enthält. Das feinste Seifengold aus Californien hat 980 Feingehalt, der niedrigste Goldgehalt des Seifengoldes aus Californien von Eldorado County beträgt 720 Feingehalt. Sehr rein ist das australische Seifengold mit durchschnittlich 950 Feingehalt; der Rest besteht zum größten Teil aus Silber. Das Gold der Konglomerate in Transvaal hat einen durchschnittlichen Feingehalt von 850, der Feingehalt des Goldes der Konglomerate der Goldküste steigt häufig bis auf 990.

Bestimmung. Da die Goldbarren nach dem Feingehalt bezahlt werden, ist naturgemäß die Bestimmung des Goldes in den Goldbarren von großer Bedeutung. Die Probenahme erfolgt entweder in der Weise, daß man mit einem eisernen Löffel von der Schmelze unmittelbar vor dem Ausgießen eine Probe nimmt und durch Eingießen in warmes Wasser granuliert oder daß man aus dem gegossenen Barren an einzelnen Stellen einige Späne herausbohrt, welche man zu einer Gesamtprobe vereinigt. Die erstgenannte Methode ist vorzuziehen, wenn es sich um Gold von geringem Feingehalt handelt. Die Probe wird nun zu einem Blech von ungefähr 1 *mm* Stärke plattgeschlagen. Zu einem Stück von ungefähr $^1/_2$ *g* fügt man zweckmäßig die $2^1/_2$fache Gewichtsmenge von reinem Silber hinzu und wickelt die Probe in Bleiblech ein. Für die dabei anzuwendende Gewichtsmenge gibt folgende, von Rose zusammengestellte Tabelle Auskunft.

Feingehalt des Goldes	Enthaltene Gewichtsteile Blei auf einen Teil der Legierung		
	D'Arcet	Cumenge & Fuchs	Kandelhardt
1000	1	1	8
900	10	14	16
800	16	20	20
700	22	24	24
600	24	28	24
500	26	32–34	28
400	34	32–34	28
300	34	32–34	32
200	34	32–34	32
100	34	30	32
50	34	28	32
0	–	11	32

Dann erfolgt das Abtreiben in einem gewöhnlichen, mit Gas gefeuerten Muffelofen in Kapellen. Die flüssige, grünlich aussehende Kugel von geschmolzenem Gold läßt man noch 15–20' in der Kapelle stehen, damit die letzten Spuren von Blei oxydiert und absorbiert werden. Das erstarrte Metall wird mit einer starren Bürste gereinigt, plattgeschlagen und mittels eines Paares einstellbarer Walzen zu einem langen Blechstreifen ausgewalzt. Zur Trennung der beiden Edelmetalle verwendet man zunächst reine kochende Salpetersäure vom *spez. Gew.* 1,2, wiederholt das Auskochen 2mal mit Salpetersäure von *spez. Gew.* 1,3 und glüht schließlich den Goldstreifen im Tiegel aus. Aus dem erhaltenen Gewicht wird durch Umrechnung auf die ursprüngliche Einwaage der Feingehalt berechnet. Die Genauigkeit der Probe beträgt etwa ± 0,1 auf 1000, der größte Fehler, d. h. die zulässige Abweichung zweier Proben von demselben Material also 0,2 auf 1000. Der Silberrückhalt im Golde beträgt $\frac{1-2,5}{1000}$ und gleicht einen geringen, beim Abtreiben entstandenen Goldverlust fast genau aus. Bei steigendem Kupfergehalt in dem Golde sind die Verluste größer als gewöhnlich. Nach RÖSSLER steigt der Goldverlust beim Abtreiben mit der Menge des angewendeten Bleies und sinkt mit steigender Menge angewendeten Silbers.

Die Vergiftungsgefahr, die den Cyanidprozeß begleitet, ist, wie sich im Laufe der Jahre gezeigt hat, nicht so groß, wie man bei seiner Einführung angenommen hatte. Vergiftungen können eintreten durch Einatmung von Blausäure oder durch Aufnahme von Cyanidlösung in den Magen. Die Cyanide wirken als Blutgifte. Wirksame Gegenmittel sind Wasserstoffsuperoxyd, welches per os und subcutan gegeben wird, ferner Kobaltlösung mit nachfolgender Auspumpung des Magens und am besten Ferrosalze, welche in jeder Cyanidanlage vorrätig sein müssen.

Goldscheidung[1].

Der durch das Raffinationsschmelzen erzeugte Goldbarren enthält noch mehr oder weniger große Verunreinigungen und stets mehr oder weniger große Mengen anderer Edelmetalle, insbesondere Silber. Infolgedessen ist die Scheidung des Goldes von den Verunreinigungen unter gleichzeitiger Gewinnung der wertvollen Begleitmetalle von sehr großer Bedeutung. Zur Durchführung der Scheideprozesse ist es erforderlich, daß das Gold einen bestimmten Reinheitsgrad aufweist, u. zw. hat man als zulässige Grenze des Gehaltes an unedlen Metallen ungefähr 10% festgesetzt. Goldbarren, welche einen größeren Gehalt an unedlen Metallen aufweisen, müssen infolgedessen vor der Scheidung einer weitgehenden Raffination in der Weise unterworfen werden, wie sie bereits oben näher beschrieben worden ist.

Von allen Scheideverfahren ist die Elektrolyse, die heute in fast allen größeren Scheideanstalten der Welt eingeführt ist, am vollkommensten ausgebildet. Die Säurescheidung hat sich vereinzelt, besonders in kleineren Betrieben, neben der Elektrolyse noch behaupten können, während die trockenen Prozesse fast ausschließlich der Vergangenheit angehören und lediglich historisches Interesse haben.

I. Trockener Weg.

Die Trennung des Goldes von Silber und Kupfer gelingt bis zu einem gewissen Grade durch Schmelzen mit Chlor oder Schwefel enthaltenden Agenzien, wobei Kupfer und Silber in Chloride oder Sulfide (Stein) übergeführt werden und Gold unangegriffen als Regulus zurückbleibt. Geringfügige Verunreinigungen, wie Blei, Kupfer, Arsen, Antimon, Wismut und Zinn, in Gold, z. B. in Fällgold, lassen sich schon durch Zusatz von Borax, Glas oder Sand bzw. Salpeter, Salmiak oder Sublimat im Schmelzfluß entfernen. Die Fremdelemente werden dabei teilweise oxydiert und verschlackt, teilweise als Chloride verflüchtigt. Selbst geringe Mengen von Platin können durch einfaches Schmelzen mit Salpeter aus silberfreiem Golde verschlackt werden. Aus der das Platin als Platinoxydkali, K_2PtO_3, enthaltenden Schlacke ist dieses dann durch Verbleien, Abtreiben, Lösen des Regulus und Fällung als Platinsalmiak zu isolieren. Die Aufarbeitung all dieser unreinen, aber wertvollen Zwischenprodukte ist mit Verlusten verbunden.

[1] Für die Mitarbeit an der vollständig neuen Fassung dieses Abschnittes ist der Verfasser Herrn Dr. W. Truthe, Frankfurt a. M., zu großem Danke verpflichtet.

MILLER-Prozeß. Von den trockenen Scheideverfahren hat sich allein die Raffination mittels Chlorgases gegenüber den nassen Prozessen und der Elektrolyse behauptet. Der von MILLER 1867 in Sidney praktisch durchgeführte Prozeß eignet sich nur für hochhaltige Golde mit höchstens 30% Silber und geringen Verunreinigungen, wie sie z. B. in den Goldminen von Australien und Südafrika anfallen. Die Reinigung mit trockenem Chlorgas erfolgt in der Weise, daß man in die in einem mit Borax glasierten Tontiegel befindliche Goldschmelze von 40—50 *kg* durch ein Tonrohr Chlorgas einleitet. In der Schmelzhitze werden zunächst sämtliche unedlen Fremdmetalle in Chloride und zuletzt sogar das Silber in leichtflüssiges Chlorsilber umgewandelt, das vom spezifisch schweren und erstarrten Golde leicht abgegossen werden kann. Zur Vermeidung größerer Edelmetallverluste, die günstigenfalls 0,02% Gold und 0,24% Silber betragen, deckt man die Goldschmelze mit Borax ab. Den Verlauf des Raffinationsprozesses erkennt man an der Farbe der entweichenden Chloriddämpfe, die anfangs dunkelbraun ($CuCl_2$), später bräunlichgelb und zuletzt gelb ($AgCl$) bis rötlich (Spuren Gold) werden bzw. auf einem Porzellan- oder Tonscherben einen entsprechenden Beschlag erzeugen. Das gewonnene Gold ist 990—997/000 fein. Aus der chlorsilberreichen Boraxschlacke wird durch Schmelzen mit etwa 10% Soda im Graphittiegel ein kleiner Teil des Silbers reduziert, der das in der Schlacke fein verteilte Gold (bis zu 2%) aufnimmt und bei der nächsten Rohgold-Charge wieder zugesetzt wird. Die goldfreie Silberchloridschlacke wird gelaugt, mittels Eisens und Schwefelsäure zu Zementsilber reduziert und in bekannter Weise weiter raffiniert.

II. Nasser Weg.

Die praktische Anwendung der Säurescheidung liefert unter geringen Verlusten ein fast reines Gold und hat die trockenen Verfahren fast völlig verdrängt. Der Scheidung auf nassem Wege muß allerdings eine Vorraffination vorausgehen, die eine Entfernung der unedlen Metalle, insbesondere des Kupfers, zum Zweck hat, was durch Treiben und Feinbrennen erreicht wird. So wird heute noch vielerorts das in Hütten und Scheideanstalten gewonnene Güldischsilber entweder der Salpeter- oder Schwefelsäurescheidung unterworfen.

1. Salpetersäurescheidung oder „Quartation". Die Trennung des Goldes vom Silber mittels Salpetersäure soll bereits den Ägyptern, die Höllenstein herzustellen verstanden, bekannt gewesen sein. Aber erst vom 8. Jahrhundert ab gelang es, ausreichende Mengen Salpetersäure für die Quartation zu gewinnen, die zuerst im Jahre 1433 in Goslar am Harz in größerem Maßstabe betrieben wurde. Die Scheidung von goldhaltigem Silber erfolgte früher bei einem Verhältnis von $Ag:Au = 3:1$ (Scheidung „durch die Quart" oder „Quartation"), während nach neuerer Kenntnis (PETTENKOFER) die Auflösung des Silbers bereits bei einem Verhältnis von $Ag:Au = 1{,}75:1$ vonstatten geht. Die Salpetersäurescheidung von goldhaltigem Silber ist noch heutzutage in vielen Scheidereien, die gleichzeitig Höllenstein herstellen, in Anwendung. Man löst in Gefäßen aus Glas, Porzellan, Steinzeug, Platin und neuerdings in Kesseln aus KRUPPschem V2A-Stahl und gewinnt durch wiederholtes Auskochen mit neuer Salpetersäure und Auswaschen mit Wasser ein Rohgold mit einem Feingehalt von 995—998/000. Das in Lösung gegangene Silber kann in bekannter Weise nach Ausfällung und Reduktion des Chlorsilbers mittels Zinks oder Eisens als goldfreies Zementsilber mit 998/000 Silber gewonnen oder durch Krystallisation der Lauge auf Höllenstein zugute gemacht werden. Die während des Löseprozesses auftretenden nitrosen Gase werden entweder durch glühenden Koks geleitet oder in starker Leuchtgasflamme unschädlich gemacht.

2. Königswasserscheidung. Sie eignet sich für die Raffination silberarmer Rohgolde. Man erreicht hierbei einen Feingehalt von 999/000, der durch Schmelzen mit Natriumbisulfat bzw. Salpeter und Borax auf 999,4—999,9/000 *Au* erhöht werden kann.

3. Schwefelsäure-Scheidung oder „Affination". Der zuerst von D'ARCET im Jahre 1802 praktisch erprobte Prozeß galt bis zur Einführung der Elektrolyse als das billigste und vollkommenste Scheideverfahren, das für die Scheidung alter Silbermünzen mit 900/000 *Ag* und güldischen Blicksilbers in fast allen Münzen, Scheideanstalten und Hütten viele Jahrzehnte hindurch in Anwendung war. Die Affination beruht auf der Löslichkeit des Silbers und Unlöslichkeit des Goldes sowie Platins in heißer *konz.* Schwefelsäure (66° *Bé*) gemäß der Gleichung:

$$2\,Ag + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + H_2O.$$

Bei einem Verhältnis von $Ag:Au = 2{,}5:1$ soll nach PETTENKOFER der höchste Feingehalt erzielt werden. Für den Löseprozeß werden meist Granalien verwandt, die mit 2—3 *Gew.-Tl.* H_2SO_4 entweder in gußeisernen Kesseln (früher in Frankfurt) oder in birnenförmigen Porzellangefäßen (heute noch in Oker) etwa 3—6^h bei Kochhitze gelöst werden. Nach Verdünnung der sauren *konz.* Ag_2SO_4-Lauge mit etwa 50grädiger H_2SO_4 läßt man das feinverteilte Gold absitzen und dekantiert, kocht noch 2—3mal mit frischer Säure, wäscht mit heißem Wasser gut aus und raffiniert das so gewonnene *Pt*-haltige Rohgold entweder durch Schmelzen mit Salpeter und Bisulfat oder auf nassem Wege mittels Königswassers oder durch Elektrolyse. Die Weiterverarbeitung der etwa 70° heißen Ag_2SO_4-Lauge auf Brandsilber von 996—999/000 geschieht durch Zementieren mit Kupfer- bzw. Eisenblech in mit Blei ausgekleideten Bottichen (Frankfurt, Freiberg, Lautenthal und Oker). Die Absorption der SO_2-Gase gelingt in mit Eisen gefüllten und wasserberieselten Türmen (C. WINKLER) oder durch Kupfervitriollaugen, in der Kupfergranalien liegen (H. ROESSLER, 1882).

Nach GUTZKOW kann das Silber aus den Affinationslaugen, die man auskrystallisieren läßt, auch durch Reduktion der Ag_2SO_4-Krystalle mit heißer $FeSO_4$-Lösung nach der Gleichung:

$$Ag_2SO_4 + 2\,FeSO_4 = Ag_2 + Fe_2(SO_4)_3$$

gewonnen werden; das hierbei gebildete Ferrisulfat wird durch Kochen mit Eisen wieder zu $FeSO_4$ regeneriert und von neuem verwendet.

III. Elektrolytischer Weg.

Die elektrometallurgische Gold-Silber-Scheidung verdient vor allen obenerwähnten Verfahren insofern den Vorzug, als das Ausbringen der wertvollen Metalle in kürzester Zeit erfolgt und hinsichtlich Qualität und Quantität kaum übertroffen wird.

WOHLWILL-Elektrolyse. Für die Raffination platinhaltigen Goldes wird heute ausschließlich die von E. WOHLWILL im Jahre 1878 in der NORDDEUTSCHEN AFFINERIE zu Hamburg zuerst praktisch erprobte und jetzt in allen größeren Scheideanstalten der Welt eingeführte Elektrolyse angewandt. Als scheidewürdig gelten alle Rohgolde mit höchstens 5—6% Silber und sogar Münzgold mit 10% Kupfer; dagegen können silberreichere Goldlegierungen nur nach einem im Jahre 1908 der NORDDEUTSCHEN AFFINERIE erteilten *D. R. P.* 207 555 mittels asymmetrischen Wechselstroms statt Gleichstrom geschieden werden. Die anodische Auflösung des silber- und kupferarmen Rohgoldes, das von unedlen Metallen, wie Blei, Zink, Antimon u. a., möglichst befreit ist, geht in einem stark salzsäurehaltigen Elektrolyten unter Bildung von komplexen $AuCl_4$-Ionen vor sich. Neben dreiwertigen Goldionen entstehen an der Anode auch einwertige Ionen, die nach der Gleichung: $3\,AuCl = 2\,Au + AuCl_3$ einen Anfall von etwa 10% Anodenstaubgold bewirken. Dieses sekundär entstandene Gold ist umso geringer, je höher die Stromdichte ist. Außer Silber, das in unlösliches Chlorsilber übergeht, bleiben nur Osmium, Iridium und Rhodium ungelöst und bilden einen mehr oder weniger goldhaltigen Anodenschlamm, während Gold, Platin, Palladium und alle unedlen Metalle gelöst werden. Von diesen löslichen Metallen wird jedoch nur das Gold auf einem dünnen Feingoldblech abgeschieden. Man elektrolysiert in Porzellan- oder Steinzeugkästen mit anodischen Stromdichten bis zu 3000 *Amp.* pro 1 m^2 und einer Badspannung von

etwa 1 *V* bei einer Temperatur von etwa 70°. Der Reinheitsgrad des Elektrolytgoldes liegt meist zwischen 999,6–1000/000. Ausführliche Angaben über diese Methode macht W. GRAULICH, Die Chemische Fabrik **1928**, 678.

Die Gewinnung der Platinmetalle aus Elektrolyt und Anodenschlamm geschieht auf nassem Wege, u. zw. fällt man das Platin als Platinsalmiak und das Palladium als Palladosaminchlorid. Beide Fällprodukte ergeben durch Abglühen die entsprechenden Metalle in Form von sog. Schlamm. Die im Anodenschlamm angesammelten unlöslichen Platinmetalle erfahren durch eine Behandlung mit Königswasser und Entfernung des Chlorsilbers eine weitere Anreicherung, an die sich dann eine langwierige Reindarstellung dieser Metalle anschließt (s. Platinmetalle).

Eine namhafte deutsche Scheideanstalt verfügt über eine Goldelektrolyse, die in zwei Anlagen zu 10 hintereinandergeschalteten Zellen mit einer anodischen Stromdichte von 1500–2000 *Amp.* pro 1 m^2 und 1,2 *V* Badspannung innerhalb 8^h 100–120 *kg* Elektrolytgold produzieren kann. Als Elektrolysiergefäße dienen Porzellanwannen von etwa 18 *l* Inhalt, die in einem mit Gas beheizten Wasserbade auf etwa 70° erhitzt werden. Der Elektrolyt enthält pro 1 *l* etwa 100 *g* Gold und 60–80 cm^3 *konz.* Salzsäure (1,19). Das Gewicht der in einem Bade auf 4 Silberschienen hängenden 23 Anoden, denen 19 Kathoden in 4 Reihen entsprechen, beträgt etwa 7–9 *kg* Rohgold. Das an den Kathodenblechen festhaftende Feingold wird nach 8stündiger Elektrolyse den Bädern entnommen, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und in Graphittiegeln eingeschmolzen.

Verwendung. Ungefähr 60% der Goldproduktion werden zu Münzmetall verarbeitet, während nur etwa 40% in die Industrien gehen. Als Münzmetall wird es aber nicht in reinem Zustande, sondern als Kupferlegierung verwendet, da es sonst zu weich sein und zu schnell abgenutzt werden würde (s. Goldlegierungen, S. 51). Außerordentlich groß ist auch die Menge Gold, welche zu Schmuck- und Gebrauchsgegenständen verarbeitet wird. Auch diese werden fast ohne Ausnahme in legiertem Zustande, u. zw. meist mit Kupfer oder mit Silber bzw. mit beiden Metallen legiert, verwendet. Kupfer und Silber werden hauptsächlich als Legierungsmetalle für das Gold deshalb verwendet, weil sie weniger als andere Metalle die Dehnbarkeit des Goldes beeinträchtigen. Die Größe des Metallzusatzes ist bei Schmuck und Gebrauchsgegenständen verschieden; gewöhnlich wird ein Feingehalt von 800 nicht überschritten, während man andererseits unter einen Feingehalt von 200 nicht heruntergeht. Bei Schmuck und Gebrauchsgegenständen wird der Feingehalt sehr häufig in Karaten ausgedrückt, wobei reines Feingold als 24karätig bezeichnet wird. Bedeutende Mengen Goldes werden auch zur Vergoldung von Gegenständen aus anderem Material verwendet. Eine große Rolle spielt hierbei die galvanische Vergoldung (s. Bd. V, 476) und auch wohl die Plattierung von Metallgegenständen. Für andere Gegenstände werden mehrere Arten von kalter Vergoldung, z. B. das Belegen mit Blattgold, angewendet. Beim Vergolden von Glas, Porzellan u. s. w. wird feinverteiltes Gold aufgetragen und eingebrannt. Für die Färbung und Malerei von Glas dient der aus Gold gewonnene Goldpurpur, für photographische Zwecke findet Goldchlorid Verwendung, und schließlich werden auch in der Zahnheilkunde erhebliche Mengen von Gold verbraucht.

Wirtschaftliches. Die Edelmetalle Gold und Silber dienen schon seit den ältesten Zeiten als Wertmesser. Nachdem die Goldwährung, zu der fast alle Länder übergegangen waren, durch den Weltkrieg mehr oder weniger stark erschüttert worden war, ist sie in den meisten Staaten, zum Teil allerdings auf einer reduzierten Basis, wiederhergestellt worden. Über die Goldproduktion liegt eine genaue Statistik vor. Aus dieser geht hervor, daß das Gold neben dem Eisen die höchsten Produktionswerte aufweist.

Infolge der Tatsache, daß Gold fast überall als feststehender Wertmesser gilt, sind die Schwankungen des Wertes außerordentlich gering.

Die Preise pro 1 *kg* Gold betrugen:

1801–1810	2781 M.	1841–1850	2785 M.	1881–1890	2768 M.
1811–1820	2779 „	1851–1860	2778 „	1891–1898	2784 „
1821–1830	2782 „	1861–1870	2780 „	1899–1913	2790 „
1831–1840	2767 „	1871–1880	2781 „	seit 1927	2784 RM.

In folgender Tabelle, welche den Internationalen Übersichten des Statistischen Jahrbuchs für das Deutsche Reich entnommen ist, ist die Welterzeugung an Gold seit dem Jahre 1493 der Menge und dem Wert nach angegeben.

Periode Jahr	Gold: Gesamtgewinnung der Periode Wert Mill. M.	Gold: Gesamtgewinnung der Periode *kg*	Gold: Jahresdurchschnitt *kg*	Periode Jahr	Gold: Gesamtgewinnung der Periode Wert Mill. M. bzw. RM.	Gold: Gesamtgewinnung der Periode *kg*	Gold: Jahresdurchschnitt *kg*
1493–1520	453	162 400	5 800	1876–1880	2405	862 070	172 414
1521–1544	479	171 800	7 160	1881–1885	2162	774 795	154 959
1545–1560	380	136 160	8 510	1886–1890	2370	849 345	169 869
1561–1580	382	136 800	6 840	1891–1895	3413	1 225 877	245 175
1581–1600	412	147 600	7 380	1896–1900	5389	1 935 717	387 143
1601–1620	475	170 400	8 520	1901–1905	6757	2 427 120	485 424
1621–1640	463	166 000	8 300	1906–1910	9080	3 261 448	652 290
1641–1660	489	175 400	8 770	1911–1915	9625	3 457 043	691 409
1661–1680	517	185 200	9 260	1911 . . .	1935	695 111	
1681–1700	601	215 300	10 765	1912 . . .	1953	701 363	
1701–1720	715	256 400	12 820	1913 . . .	1927	692 040	691 409
1721–1740	1065	381 600	19 080	1914 . . .	1839	660 651	
1741–1760	1373	492 200	24 610	1915 . . .	1971	707 878	
1761–1780	1155	414 100	20 705	1916 . . .	1903	683 384	
1781–1800	993	355 800	17 790	1917 . . .	1757	631 076	
1801–1810	496	177 780	17 778	1918 . . .	1607	577 173	589 209
1811–1820	319	114 450	11 445	1919 . . .	1532	550 378	
1821–1830	397	142 160	14 216	1920 . . .	1403	504 033	
1831–1840	566	202 890	20 289	1921 . . .	1383	496 880	
1841–1850	1528	547 590	54 759	1922 . . .	1337	480 255	
1851–1855	2781	996 940	199 388	1923 . . .	1541	553 350	541 778
1856–1860	2815	1 008 750	201 750	1924 . . .	1630	585 557	
1861–1865	2582	925 285	185 057	1925 . . .	1650	592 841	
1866–1870	2721	975 130	195 026	1926 . . .	1670	599 682	
1871–1875	2426	869 520	173 904				

Die Angaben beruhen bis 1890 auf der Soetbeerschen Statistik, für die folgenden Jahre auf den Veröffentlichungen des amerikanischen Münzdirektors. Gemäß dem deutschen Bankgesetz ist 1 *kg* Gold fein = 2784 RM. in Ansatz gebracht.

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß seit dem Jahre 1912 ein Rückgang der Goldproduktion eingetreten ist. Dieser Rückgang ist in erster Linie auf eine anhaltende Verringerung der Produktion in den Vereinigten Staaten zurückzuführen.

Einzelne Fachleute glauben nach Prüfung der Verhältnisse der einzelnen Produktionsstätten voraussagen zu können, daß ein weiterer Rückgang der Weltproduktion wahrscheinlich sei. Sie schließen dies in der Hauptsache daraus, daß die Förderung vieler wichtiger Goldbergbaugebiete bereits abnimmt und bedeutende neue Vorkommen selten entdeckt werden. Auch in Transvaal, wo die Golderzeugung in den letzten Jahren erheblich gesteigert werden konnte, soll nunmehr im Jahre 1928 der Höhepunkt der Erzeugung überschritten sein. Immerhin besteht die Möglichkeit, daß der Rückgang der Produktion durch Verbesserungen der Gewinnungsmethoden, insbesondere der Gewinnungskosten, welche die Verarbeitung goldärmerer Erze ermöglichen, aufgehalten wird. Wie aus den folgenden Tabellen ersichtlich, steht in bezug auf die Größe der Goldproduktion Transvaal bei weitem an der Spitze.

Nordamerika nimmt in bezug auf die Höhe der Goldproduktion die zweite Stelle ein, und in Nordamerika stehen wieder die Vereinigten Staaten an der Spitze. Die höchste Goldproduktion in den Vereinigten Staaten zeigt Californien mit einer Produktion von 11,7 Million. \$ im Jahre 1927 gegen 21,5 Million. \$ im Jahre 1914; an zweiter Stelle folgt Süd-Dakota mit einer Produktion im Werte von rund 6,7 Million. \$, an dritter Stelle Alaska mit rund 5,85 Million. \$, an vierter Stelle Colorado mit rund 5,3 Million. \$ und an fünfter Stelle Arizona mit rund 4,3 Million. \$.

Wie aus nebenstehender Tabelle (S. 51) ersichtlich, ist die Goldproduktion Nordamerikas in den letzten 15 Jahren um mehr als die Hälfte gesunken.

Bezüglich Deutschlands sind folgende statistische Zahlen von Interesse.

Deutschlands Golderzeugung aus einheimischen Erzen:

Jahr	*kg*	Jahr	*kg*	Jahr	*kg*
1913	163	1922	169	1925	182
1920	138	1923	200	1926	162
1921	130	1924	226	1927	180

Golderzeugung der deutschen Hütten und Scheideanstalten[1].

Jahr	*kg*	Wert RM.
1913	38,7	108 Millionen
1917	11,0	31 „
1924	13,9	39 „
1925	14,8	41,8 „
1926	12,6	36,1 „

[1] Einschließlich des Metallinhalts von Gold- und Silberpräparaten einer Scheideanstalt. Nach dem Statistischen Jahrbuch für das Deutsche Reich 1928.

Wert der Weltproduktion an Gold (in 1000 Dollar).

	1913	1924	1925	1926	1927	1928[1]
Transvaal	181 889	197 934	198 400	205 783	209 250	214 041
Rhodesien	13 935	13 002	12 046	12 283	12 027	11 909
Westafrika	7 846	5 106	4 200	4 334	3 689	3 500
Congo, Madagaskar u. s. w.	2 045	3 538	3 851	4 013	3 905	3 600
Gesamt-Afrika	205 715	219 580	218 497	226 413	228 871	233 050
Vereinigte Staaten einschließlich Philippinen	88 885	52 277	49 860	46 276	45 419	45 360
Mexico	20 500	16 480	16 310	15 972	14 991	14 452
Canada	16 216	31 532	35 881	36 263	38 300	39 091
Zentralamerika u. s. w.	3 030	1 800	2 000	1 800	1 500	1 500
Gesamt-Nordamerika	128 631	102 089	104 051	100 311	100 210	100 403
Rußland einschließlich Sibirien	29 500	20 360	20 365	20 510	21 932	23 500
Übriges Europa	4 762	1 881	2 360	2 154	3 216	3 500
Gesamt-Europa	34 262	22 241	22 725	22 664	25 148	27 000
Britisch-Indien	12 177	8 193	8 140	7 937	7 944	7 755
Britisch- u. Niederländisch-Ostindien	3 739	3 071	3 243	2 785	2 737	2 500
Japan	7 394	7 827	8 354	10 340	10 295	10 150
China u. a.	3 659	4 383	4 669	4 622	3 474	3 300
Gesamt-Asien ohne Sibirien	27 969	23 474	24 406	25 684	24 450	23 705
Südamerika	13 059	11 746	10 745	9 975	10 166	10 250
Australasien	53 033	16 537	13 972	13 509	13 313	12 157
Gesamte Weltproduktion	462 669	395 669	394 396	398 557	402 158	406 565

[1] Vorläufige Schätzungen.

Literatur: R. Borchers, Fortschritte der Edelmetallaugerei während der letzten Jahrzehnte. Halle a. d. S. 1913. – K. Förster, Probenehmen und Erzreservenbeurteilung in den Goldfeldern Transvaals Halle a. d. S. 1914. – P. Krusch, Die Untersuchung und Bewertung von Erzlagerstätten. 2. Aufl., Stuttgart 1911. – H. W. Mac Farren, Textbook of Cyanide Practice. New York 1912. – B. Neumann, Die Metalle. Halle a. d. S. 1904. – K. Nugel, Beiträge zur Kenntnis der Betriebslaugen des Cyanidprozesses. Berlin 1908. – T. Kirke-Rose, The Metallurgy of Gold. 4. Aufl., London 1902. – H. Schennen und F. Jüngst, Lehrbuch der Erz- und Steinkohlenaufbereitung. Stuttgart 1913. – C. Schiffner, Einführung in die Probierkunde. Halle a. d. S. 1912. – C. Schnabel, Handbuch der Metallhüttenkunde. 2. Aufl., Berlin 1901. – V. Tafel, Lehrbuch der Metallhüttenkunde. Leipzig 1927. The Mineral Industry 1927, New York. *K. Nugel.*

Goldamalgam s. Quecksilberlegierungen.

Goldbronze ist eine Aluminiumbronze aus 95–97% Kupfer und 3–5% Aluminium (s. Kupfer-Legierungen). *E. H. Schulz.*

Goldlegierungen. Als Legierungszusätze zu Gold kommen in erster Linie in Betracht Silber und Kupfer, in geringerem Maße auch Nickel, Platin und Palladium; in Sonderfällen werden ferner Zusätze von Eisen, Kobalt, Cadmium, Zink, Wolfram und Tantal benutzt. Zweck des Legierens ist in der Hauptsache die Erhöhung der Härte des für die meisten Verwendungszwecke zu weichen Feingoldes; für Schmuckgegenstände u.s.w. kommt auch eine Beeinflussung der Farbe in Betracht.

Mit Silber bildet Gold eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen, wobei der Schmelzpunkt von reinem Gold mit steigendem Silbergehalt zunächst langsam, dann schneller zu dem des Silbers fällt. Die Härte steigt mit zunehmendem Silbergehalt bis zu 35,4% Silber etwa auf das Doppelte von der des reinen Goldes, um dann wieder abzufallen. Auch mit Kupfer zeigt Gold bei höheren Temperaturen durchweg Mischkrystallbildung; bei langsamer Abkühlung tritt allerdings unterhalb 430° teilweise ein Zerfall ein unter Bildung von chemischen Verbindungen ($AuCu_3$ bei Kupfergehalten zwischen rund 37 und 56%, $AuCu$ bei solchen zwischen rund 7,5 und 37%). Für Walz- u. s. w. Verarbeitung müssen daher solche Legierungen zur Vermeidung von Rissen u. s. w. schnell abgekühlt werden. Die Härtesteigung durch Kupfer ist etwas kräftiger als die durch Silber und erreicht ihr Maximum bei etwa 25% Kupfer.

Verwendet werden Goldlegierungen: Zur Herstellung von Schmuckwaren und Kunstgegenständen. Der Goldgehalt wird in Karat angegeben, wobei Feingold (= 100% *Au*) als 24karätig bezeichnet wird. Gesetzlich vorgeschrieben ist jedoch in Deutschland die Angabe in Tausendteilen. Zusätze sind Kupfer oder Kupfer und Silber. In Deutschland werden meist Legierungen von 14 und 18 Karat (583 und 750 Tausendstel Gold) sowie 8 Karat verwendet. Daneben und in anderen Ländern werden noch sehr viele andere Legierungsverhältnisse gewählt. Für Goldmünzen meist als Legierung mit 10% Kupfer, für Zahnplomben, für harte nichtrostende Uhrenteile: 80% Gold, 20% Palladium und für Zapfenlager 37,5% Gold, 23% Silber, 12,5% Palladium, 27% Kupfer; für chemische Geräte: 89% Gold, 11% Platin; als Goldlote, die einen niedrigeren Schmelzpunkt, aber die gleiche Farbe haben müssen wie die zu lötenden Gegenstände; verwendet werden normalerweise folgende Zusammensetzungen:

Gold %	Silber %	Kupfer %
62,5	22,5	15,0
50,0	30,0	20,0
42,5	32,5	25,5

Literatur: Werkstoff-Handbuch Nichteisenmetalle, herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde. – LEDEBUR-BAUER, Die Legierungen in ihrer Anwendung für gewerbliche Zwecke. Berlin 1924. – P. REINGLASS, Chemische Technologie der Legierungen. Leipzig 1926.

F. H. Schulz.

Goldorange 79 (*I. G.*) ist der 1876 von ROUSSIN aus Sulfanilsäure und β-Naphthol dargestellte saure Monoazofarbstoff. Wegen seiner Lebhaftigkeit und seines guten Egalisierungsvermögens wichtigster saurer Orangefarbstoff für Wolle und Seide.

NaO_3S–C_6H_4–N=N–$C_{10}H_6$–HO

Ristenpart.

Goldpurpur s. Bd. **IV**, 826.

Goldschwefel s. Bd. **I**, 456.

Goldverbindungen. Als Edelmetall hat Gold geringe Affinität zu anderen Elementen. Direkt verbindet es sich nur mit den Halogenen und mit Cyan. Es liefert wenig beständige Oxydul- oder Auroverbindungen, in denen es einwertig vorliegt, und stabilere Oxyd- oder Auriverbindungen, in denen es 3wertig ist. Beide Reihen von Verbindungen neigen zum hydrolytischen Zerfall und zur Bildung von Komplexsalzen. In einigen Salzen des Goldes ist auch mit Sicherheit 2-Wertigkeit des Metalles nachgewiesen worden; sie haben kein technisches Interesse.

Kolloidales Gold tritt in Form roter, violetter und blauer, mehr oder weniger durchsichtiger Lösungen oder ebenso gefärbter Niederschläge auf, wenn Goldsalze unter geeigneten Bedingungen mit Reduktionsmitteln (Schwefeldioxyd, Natriumhypophosphit, Phosphor, Ferrosulfat, Titanchlorid, Wasserstoffsuperoxyd, Hydrazin, Hydroxylamin, Formaldehyd, Oxalsäure, Traubenzucker u. s. w.) zusammenkommen. Nur die hochrote Färbung ist für das feinst zerteilte kolloidale Gold charakteristisch. Die abweichend gefärbten Flüssigkeiten enthalten das Metall schon in gröberer Dispersion. Die schon PARACELSUS bekannte Erscheinung wurde in der Folgezeit oft, besonders ausführlich von M. FARADAY (*Philos. Trans. Roy. Soc. London* **147**, 145 [1857]), geschildert. Kolloidales Gold ist der Träger der Färbung des Goldrubinglases und des CASSIUSschen Goldpurpurs. Es kann auch in alkoholischer Lösung erhalten werden.

Man kann kolloidales Gold durch elektrische Zerstäubung des Metalls in Wasser gewinnen (G. BREDIG, *Ztschr. angew. Chem.* 1898, 950), wobei man zweckmäßig einen mit hochfrequenten elektrischen Schwingungen betriebenen Lichtbogen verwendet (THE SVEDBERG, *B.* **39**, 1705 [1906]). Im allgemeinen ist aber die Reduktionsmethode, die keine besondere Apparatur erfordert, dem Zerstäubungsverfahren vorzuziehen. Um die Ausarbeitung guter Reduktionsverfahren hat sich besonders

R. ZSIGMONDY verdient gemacht. Er hat auch auf die Vorteile hingewiesen, die der Zusatz fertiger Goldkeime zur Reduktionsflüssigkeit hat. Die während der Reduktion vorhandenen Keime wirken wie bei der Züchtung von Krystallen als Wachstumszentren. An ihrer Oberfläche scheidet sich weiteres Gold ab. Je nach der Größe der Einsaat kann man die Stärke der Goldteilchen beeinflussen und nach Belieben Goldlösungen verschiedener Teilchengröße, jederzeit reproduzierbar, gewinnen. Als Reduktionsmittel ist besonders Formaldehyd geeignet (R. ZSIGMONDY, *Ztschr. analyt. Chem.* **40**, 697 [1901]; vgl. dazu P. P. v. WEIMARN, *Kolloid-Ztschr.* **39**, 278 [1926]). Darstellung mittels Alkohols: L. VANINO, *B.* **38**, 463 [1905], Brenzcatechins: F. HENRICH, *B.* **36**, 609 [1903], Hydrazinhydrats und Phenylhydrazins: A. GUTBIER und F. RESENSCHECK, *Ztschr. anorgan. Chem.* **39**, 112 [1904].

Kolloidale Goldlösungen sind geschmacklos und nicht giftig. Das Färbevermögen des Goldes ist größer als das des Permanganats. Die Lösung färbt gebeizte Wolle an — d. h. das Gold wird von dieser adsorbiert — und gibt mit Aluminiumhydroxyd einen rotgefärbten Lack. Quecksilber nimmt kolloidales Gold nicht auf. Die Goldteilchen sind negativ geladen und wandern im elektrischen Felde also zur Anode, wo sie koaguliert werden. Die sorgfältig hergestellten hochroten Lösungen können sich, wenn man Verunreinigungen fernhält, jahrelang halten. Im allgemeinen sind sie aber sehr zersetzlich und flocken bald aus. Namentlich gegen Elektrolyte sind sie empfindlich, u. zw. umso mehr, je reiner sie sind. Es tritt beim isoelektrischen Punkte schnell Farbenumschlag und Koagulation ein. Die Teilchengröße in einem hochroten Sol ist etwa 2×10^{-6} *cm.*

Stabilere Lösungen und feste Produkte, wie sie die praktische Verwendung erfordert, kann man leicht durch Verwendung geeigneter Schutzkolloide herstellen. Solche sind z. B. Gelatine, Gummi arabicum, Dextrin, Stärke, Tannin, Casein, Eiweißabbauprodukte u. a. m. Sie verhindern schon in geringer Menge den Umschlag der Färbung von Rot nach Blau und das Ausflocken. Besonders geeignet als Schutzkolloide erweisen sich Protalbinsäure und Lysalbinsäure (PAAL, *B.* **35**, 2236 [1902]; *Kalle, D. R. P.* 170 433 [1900]; 180 730 [1901]). Gibt man zu einer Lösung der Natriumsalze dieser Säuren eine Goldchloridlösung, so erhält man einen Niederschlag, den man durch Natronlauge in Lösung bringt. Diese färbt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade tief rot. Sie wird durch Dialyse gereinigt, filtriert und eingedampft oder auch durch Alkohol gefällt. Das kolloidale Gold hinterbleibt in harten, bronzeglänzenden Körnern, die selbst nach langem Lagern die ursprüngliche Lösung regenerieren. Durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure zur Lösung erhält man einen Niederschlag, der mit Alkalien wieder in Lösung geht. L. LILIENFELD benutzt zur Reduktion des Goldchlorids Hydrazinhydrat oder salzsaures Hydroxylamin und als Schutzkolloide Kohlenhydratalkyl- oder -aryläther (*D. R. P.* 388 369 [1921]; *Ö. P.* 89859 [1919], 92914 [1920]; vgl. auch *E. P.* 156 725 [1921]; *A. P.* 1 444 257 [1921]). GARBOWSKI empfiehlt als Reduktions- und Schutzmittel Tannin (*B.* **36**, 1215 [1903]). Auch ätherische Öle, Kohlenhydrate, aromatische Phenole sind geeignet. Die Schutzwirkung der Kolloide ist sehr verschieden. Die Anzahl *mg* Schutzkolloid, die gerade nicht mehr den Farbenumschlag (von Rot zu Violett) von 10 cm^3 hochroter Goldlösung durch 1 cm^3 10%ige Natriumchloridlösung zu verhindern vermag, nennt man die Goldzahl (R. ZSIGMONDY, *Ztschr. analyt. Chem.* **40**, 697 [1907]). Sie beträgt z. B. für Gelatine 0,005 — 0,001, Hausenblase 0,01 — 0,02, Lysalbinsäure 0,02 — 0,06, Protalbinsäure 0,03 — 0,08, Eieralbumin 0,15 — 0,25, Gummi arabicum 0,5 — 4, Dextrin 6 — 12, Kartoffelstärke etwa 25. Schwach saure, hochrote Goldhydrosole werden durch sehr geringe Mengen höher molekularer, stickstoffhaltiger Verbindungen basischer oder amorpher Natur unter Verfärbung koaguliert. Auch diese Wirkung kann quantitativ verfolgt werden („Umschlagszahl") (R. ZSIGMONDY, Göttinger Nachrichten **1916**, H. 2, 177). Die einzelnen Goldteilchen können im Ultramikroskop (s. Kolloide) sichtbar gemacht und ausgezählt werden. Analyse s. auch L. FUCHS und W. PAULI, *Kolloidchem. Beih.* **21**, 195, 412 [1926].

Kolloidales Gold ist ohne sicheren Erfolg zur Behandlung von Krebs, Syphilis Tuberkulose, auch skrofulösen Erkrankungen, von Gelenkrheumatismus empfohlen und verwandt worden. Epaurol ist eine elektrokolloidale Goldlösung in Ampullen, Auroprotasin ein Goldpräparat der TROPONWERKE DINKLAGE & Co., Köln-Mülheim (gegen Tuberkulose) (P. S., *Pharmaz. Zentralhalle* **69**, 812 [1928]). Kolloidale Goldlösung, mittels Formaldehyds dargestellt, dient zur LANGEschen Reaktion, d. i. Prüfung der Cerebrospinalflüssigkeit (F. T. GRAY, Biochemical Journ. **18**, 448 [1924]). Aurocollargol (*Heyden*) enthält 0,006% elektrokolloidales Gold und 0,06% ebensolches Silber und wird intravenös zur Behandlung von Infektionskrankheiten verwendet.

Literatur: E. JOËL, Das kolloide Gold in Biologie und Medizin. Leipzig 1925. THE SVEDBERG, Herstellung kolloider Lösungen. Dresden-Leipzig 1922. R. ZSIGMONDY und P. A. THIESSEN. Das kolloide Gold. Leipzig 1925.

Goldbromide. *a)* Goldbromür, Aurobromid, Gold(I)-bromid, $AuBr$. Gelblichweiße, talgartig aussehende Substanz, löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Alkalibromidlösung Zerfällt bei etwas über 115° in Gold und Brom und zersetzt sich schnell mit Wasser zu Gold und Goldbromid. Darstellung durch vorsichtiges Erhitzen von Goldbromwasserstoffsäure (s. u.).

b) Goldbromid, Auribromid, $AuBr_3$. Dunkelbraunes Pulver, löslich in Wasser mit scharlachroter Farbe. Es wird gewöhnlich aus den Komponenten bei Gegenwart von Wasser dargestellt, zweckmäßiger aber aus gefälltem Gold und Brom ohne jeden Zusatz durch mehrtägiges Stehenlassen (F. EPHRAIM, *B.* **52**, 241 ff. [1919]).

c) Goldbromwasserstoffsäure, $HAuBr_4$. Dunkelzinnoberrote, spröde, luftbeständige Krystalle, die 5 (oder 6) *Mol.* Wasser enthalten und bei 27° schmelzen. Darstellung aus Goldbromid und Bromwasserstoffsäure oder aus Gold mit Bromwasser. Eine Lösung der Verbindung erhält man, wenn man eine Goldchloridlösung bekannten Gehaltes mit der berechneten Menge Kaliumbromid und etwas *konz.* Schwefelsäure versetzt, die Goldbromwasserstoffsäure mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung abtrennt und nach Zusatz von Wasser verdunsten läßt (F. CHEMNITIUS, *Pharmaz. Zentralhalle* **68**, 387 [1917]). Das Kaliumsalz der komplexen Säure, $KAuBr_4$, bildet purpurrote monokline Krystalle, die 2 *Mol.* Wasser aus der Luft aufnehmen. 1 Tl. löst sich bei 15° in 5,12 Tl., bei 40° in 1,50 Tl., bei 67° in 0,48 Tl. Wasser.

Goldcarbid s. Bd. III, 100.

Goldchloride. *a)* Goldchlorür, Aurochlorid, Gold(I)-chlorid, $AuCl$. Gelblichweiße Substanz, löslich in Äther. Zerfällt unter Wasser schnell in Gold und Goldchlorid. Entsteht beim Erhitzen von Goldchlorid auf etwa 185—230°, ist aber schwer frei von Gold und Goldchlorid zu erhalten. In Alkalichloridlösung löst sich das Salz unter Bildung farbloser komplexer Salze, z. B. $NaAuCl_2$.

b) Gold(III)-chlorid, Aurichlorid, $AuCl_3$. Gelbbraune, krystallinische Masse, zerreiblich, schmilzt im geschlossenen Rohr oder in einer Chloratmosphäre bei 287—288°; *D* 3,9; sublimierbar. Die Sublimation wird zweckmäßig bei erhöhtem Druck (900—950 *mm*), am besten bei 225—250°, vorgenommen, um Dissoziation zu vermeiden (M. PETIT, *Bull. Soc. chim. France* [3] **37**, 615, 1141 [1925], s. auch H. R. LAYNG, *Engin. Mining Journ.* **112**, 704 [1921]). Bei Rotglut zerfällt Goldchlorid völlig in die Elemente, bei niedrigerer Temperatur zunächst in Gold, Goldchlorür und Chlor (T. K. ROSE, *Journ. chem. Soc. London* **67**, 881 [1895]). Es löst sich in Alkohol, Äther und Wasser mit gelbroter Farbe. In wässeriger Lösung existiert ein Hydrat, $AuCl_3 + H_2O$, offenbar $AuCl_3O \cdot H_2$, also komplexer Natur, das z. B. ein Silbersalz, Ag_2AuCl_3O, liefert. Läßt man die wässerige Lösung eindampfen, so scheiden sich dunkelorange Krystalle aus, der Formel $AuCl_3 + 2H_2O$ entsprechend, die bei langem Stehen alles Wasser abgeben. Goldchlorid entsteht aus den Elementen bei 180°. Mit flüssigem Chlor verläuft die Reaktion sehr langsam. Aus Lösungen von Gold in Chlorwasser, Königswasser u. s. w. erhält man die Verbindung nur, wenn man die Säure so weit abdampft, daß sich ein Teil des Goldchlorids bereits etwas zersetzt. Man muß unter Zusatz von Salzsäure schnell unter stetem Rühren eindampfen und zuletzt bei 150° trocknen.

c) Goldchlorwasserstoffsäure, Chlorgoldsäure, $HAuCl_4$ (Aurum chloratum fuscum), wohl die bekannteste Goldverbindung, ist eine komplexe Säure. Sie krystallisiert mit $4H_2O$ in langen, hellgelben Nadeln, hält sich an trockener, zerfließt aber an feuchter Luft und ist in Alkohol, Äther und Ölen löslich. Die wässerige Lösung färbt die Haut unter Bildung von kolloidalem Gold rot. Alle Reduktionsmittel scheiden aus ihr metallisches Gold entweder als lehmfarbenen Niederschlag oder in kolloidaler

Lösung ab. Die Verbindung entsteht beim Auflösen von Goldchlorid in Salzsäure sowie stets beim Eindampfen der Lösung von Gold in Königswasser, salzsäurehaltigem Chlorwasser u. s. w. Ein ganz neutrales Produkt ist schwer darstellbar. Am wenigsten sauer fällt es aus, wenn man mit überschüssigem Gold arbeitet, bis zum erforderlichen Gewicht eindampft und heiß vom ungelösten Gold abgießt (F. CHEMNITIUS, *Chem.-Ztg.* **51**, 611 [1927]).

Im Handel unterscheidet man 2 Produkte, Chlorgold braun und Chlorgold gelb. Zur Herstellung des ersteren löst man 1 *kg* zerschnittenes Bandgold oder gefälltes Goldpulver mit einem Gemisch von 1900 *g* = 1420 cm^3 reiner *konz.* Salpetersäure und 3800 *g* = 3200 cm^3 reiner *konz.* Salzsäure, verdampft auf dem Wasserbade die Hauptmenge des Wassers und erhitzt weiter auf dem Sandbade, bis der Rückstand das berechnete Gewicht zeigt. Er wird nach dem Erstarren zerkleinert und sofort, weil stark hygroskopisch, in Röhrchen eingeschmolzen. Goldgehalt 51%. Ausbeute quantitativ. Chlorgold gelb, nur 50% Gold enthaltend, entsteht, wenn man wie oben verfährt, aber nicht so weit abdampft. Man läßt unter Wasserkühlung krystallisieren, gießt die Mutterlauge von den Nadeln ab und trocknet letztere über Calciumchlorid (F. CHEMNITIUS, *Pharmaz. Zentralhalle* **68**, 387 [1917]).

Goldchlorwasserstoffsäure liefert gut krystallisierende Salze mit Alkalien, Erdalkalien und organischen Basen u. s. w. Das Natriumsalz, $NaAuCl_4 + 2H_2O$, bildet rhombische Säulen oder Tafeln; luftbeständig. Verliert bei wesentlich höherer Temperatur als das Kaliumsalz (s. u.) sein Krystallwasser. Löslich auch in Äther und Alkoholen. Zur Darstellung dampft man die wie beschrieben gewonnene Lösung von 1 *kg* Gold nach Zusatz einer filtrierten Lösung von 300 *g* reinem Natriumchlorid in 2 *l* Wasser bis zur Bildung eines Salzhäutchens auf dem Wasserbade ein und läßt über gebranntem Kalk krystallisieren. Man trocknet das Salz (Goldgehalt 49,54%) im Exsiccator über Calciumchlorid. Um ein ganz reines, säurefreies Produkt zu erhalten, muß man die Lösung mehrmals unter Rühren völlig eindampfen, den Rückstand in 5–6 *kg* Methylalkohol lösen und die filtrierte Flüssigkeit wieder zur Krystallisation verdampfen (F. CHEMNITIUS, *Pharmaz. Zentralhalle* **68**, 387 [1917]). Das Kaliumsalz, $KAuCl_4$, krystallisiert mit $^1/_2\,H_2O$ in hellgelben, 6seitigen, monoklinen, luftbeständigen Nadeln, die das Krystallwasser bei 100° verlieren, oder in hellgelben, durchsichtigen, rhombischen Tafeln mit $2\,H_2O$, die an der Luft verwittern und bei 100° in ein zitronengelbes, wasserfreies Pulver übergehen. Die Gewinnung des Dihydrats gleicht völlig der des Natriumsalzes, nur daß man auf 1 *kg* Gold 400 *g* Kaliumchlorid verwendet. Goldgehalt 47,5%. Oft setzt man durch Zumischen von Natrium- bzw. Kaliumchlorid den Feingehalt beider Salze auf einen bestimmten Prozentsatz herab. Ammoniumsalz, $NH_4AuCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Tafeln, die bei 100° Wasser abgeben und sich bei höherer Temperatur unter Bildung von Salmiak zersetzen. Organische Goldchloriddoppelsalze dienen vielfach auch mikrochemisch zur Charakterisierung organischer Basen, zur Ermittlung ihres Molekulargewichtes u. s. w.

Verwendung. Das gewöhnliche Goldchlorid, d. i. die Goldchlorwasserstoffsäure, ist Ausgangsmaterial zur Herstellung vieler anderer Goldpräparate, wie des kolloidalen Goldes, der Goldpurpure (s. Farben, keramische, Bd. IV, 815) des Knallgoldes (s. u.) u. s. w. Goldchlorid wird ferner gebraucht zur Kalt- und Sudvergoldung, zur galvanischen Vergoldung, zum Vergolden in der Glas- und Porzellanmalerei, zu Lösungsfarben auf Porzellan, zur Herstellung roter Glasuren für Tonwaren, weiter in der Photographie für Tonfixierbäder. Ähnlichem Zwecke dienen die Salze, so das Natriumgoldchlorid zum Tonen von Papierpositiven.

Es sei noch bemerkt, daß die Halogenverbindungen des Goldes Doppelverbindungen mit Methyl-, Äthyl-, Propylsulfid geben, die zum Vergolden Verwendung finden (R. LANGHANS, *D. R. P.* 134 738).

Goldcyanide. *a)* Goldcyanür, Aurocyanid, Gold(I)-cyanid, $AuCN$. Gelbe, mikroskopische, 6seitige Tafeln, die beim Erhitzen unter Abscheidung von Gold zerfallen. Entsteht statt des unbeständigen Auricyanids, z. B. aus Blausäure und Goldhydroxyd, durch Zersetzen von Auricyanid oder seinen Komplexsalzen mit Salzsäure bei 50°. Seine Neigung zur Bildung von Komplexverbindungen ist stark entwickelt. Solche entstehen z. B. beim Lösen der Verbindung in Salmiak, Schwefelammon, Kalilauge, Natriumthiosulfat u. s. w.

b) Gold(I)-cyanwasserstoffsäure, Aurocyanwasserstoffsäure, $HAu(CN)_2$. Von den soeben erwähnten Komplexverbindungen sind die Salze dieser Säure am wichtigsten. Das Kaliumsalz, $KAu(CN)_2$, scheidet sich aus Wasser in farblosen, wasserfreien, rhombischen Oktaedern ab, löslich in kaltem Wasser zu etwa 14%, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Das reine Salz hat einen Goldgehalt von 68,4%. Zur Darstellung (F. Chemnitius, *Chem.-Ztg.* 51, 823 [1927]) fällt man eine Goldchloridlösung mit Ammoniak und zersetzt das ausgefällte Knallgold mit Kaliumcyanid. Man löst unter allmählichem Erwärmen 1 *kg* Feingold (Band, Blech) in einem Gemisch von 1,9 *kg* reiner Salpetersäure (36° *Bé*) und 3,7 *kg* reiner Salzsäure in einem 10-*l*-Kolben. Er steht in einer mit Wasser gefüllten Porzellanschale, die im Dampfbade erhitzt wird. Nach $1^1/_2{}^h$ ist das Gold in Lösung gegangen. Die Flüssigkeit wird in einer großen Porzellanschale mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Das Knallgold wird auf dem Filter gesammelt, völlig chlorfrei gewaschen und noch feucht weiter verarbeitet. Man löst es mit einem kleinen Überschuß von Kaliumcyanid (etwa 700 *g*) in Wasser, dampft auf dem Wasserbade ein und läßt über Nacht krystallisieren. Die Mutterlauge wird weiter konzentriert. So erhält man etwa 90% des Salzes, das auf dem Wasserbade getrocknet, zerrieben und durch ein Haarsieb gerieben wird. Aus den Laugen fällt man das Gold durch Zink aus. Man stellt das Salz gewöhnlich durch Zusatz von gepulvertem Kaliumcyanid auf den handelsüblichen Gehalt von 50% Gold ein. Kaliumgoldcyanid spielt in der Goldlaugerei eine wichtige Rolle. Die reine Verbindung wird intravenös bei Lupus und Lues verabreicht. Vorsicht ist geboten (S. Rabow, *Chem.-Ztg.* 38, 380 [1924]).

Als Goldtrisalyt (Schering-Kahlbaum, A. G., Berlin) oder Gold-Tripelsalz für galvanische Zwecke (s. Bd. V, 476) ist ein Gemisch von Goldcyanid-Cyankalium mit Natriumbisulfit (40% *Au*) im Handel.

Ganz ähnlich in Darstellung und Eigenschaften ist das Natriumgoldcyanür, $NaAu(CN)_2$. Das Ammonsalz, $NH_4Au(CN)_2$, das aus dem Kaliumsalz durch Zusatz von Ammonsulfat und Fällen des entstandenen Kaliumsulfats mit Alkohol erhalten wird, zerfällt schon bei 100° merklich in Ammoniak, Blausäure und Goldcyanür.

c) Gold(III)-cyanid, Auricyanid, $Au(CN)_3$. Krystallisiert mit 3 *Mol.* Wasser in farblosen Blättern, die bei 50° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Darstellung durch Zersetzen des Kaliumauricyanids (s. u.) mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Eindampfen des Filtrats.

d) Auricyanwasserstoffsäure, $HAu(CN)_4$. Das recht beständige Kaliumsalz, $KAu(CN)_4 + 3 H_2O$, verliert erst bei 200° Wasser und auch Cyan unter Bildung von Kaliumaurocyanid. Darstellung durch allmählichen Zusatz von Goldchlorid zu Kaliumcyanidlösung. Ammonsalz, $NH_4Au(CN)_4 + 4 H_2O$. Große Tafeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Äther; verliert bei 100° Wasser und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Darstellung aus Goldhydroxyd durch Lösen in Cyanammonium und Eindampfen.

Goldoxyde. *a)* Goldoxydul, Au_2O. Die unbeständige Verbindung entsteht beim Erhitzen von Goldhydroxydul und zerfällt schon bei 50° in Gold und Sauerstoff.

b) Goldhydroxydul, $AuOH$, ist feucht ein dunkelvioletter, trocken ein hellgrauvioletter Niederschlag, der sich in Wasser mit dunkelblauer Farbe kolloidal löst. Die Lösung zeigt im auffallenden Lichte einen bräunlichen Schein und hat ein charakteristisches Absorptionsspektrum mit Streifen im Grün (L. Vanino, *B.* 38, 462 [1905]). Goldhydroxydul löst sich sowohl in Ätzalkalien wie in Halogenwasserstoffsäuren. Darstellung (G. Krüss, *A.* 237, 276 [1887]): Man versetzt eine Lösung von Kaliumgoldbromid in eiskaltem Wasser mit schwefliger Säure, bis Reduktion zu Kaliumgoldbromür eingetreten ist, und fällt mit Kalilauge.

c) Goldoxyd, Au_2O_3. Braunes Pulver. Verliert über 150° Sauerstoff. Darstellung aus dem Goldhydroxyd durch vorsichtiges Erhitzen auf 140–150°.

d) Goldhydroxyd, Goldsäure, $AuO \cdot OH$, ist je nach Reinheit ein ockerbraun, olivgrün oder dunkelgelb gefärbtes Pulver, löslich in Salzsäure und Salpetersäure, unlöslich in Ammoniak und Alkalicarbonaten. Gibt mit starken Alkalien Salze. Zur Darstellung fällt man Goldchloridlösung heiß mit Soda oder mit Magnesiumcarbonat (G. Krüss, *A.* 237, 290 [1887]), oder man übersättigt Goldchloridlösung mit Kalilauge, fällt mit Bariumchlorid das Bariumsalz, $Ba(AuO_2)_2 + 5 H_2O$, aus und zerlegt es mit Salpetersäure. Das Kaliumsalz, $KAuO_2 + 3 H_2O$, besteht aus blaßgelben Nadeln, die sich leicht mit stark alkalischer Reaktion in Wasser lösen. Es sind zahlreiche andere Salze der Säure bekannt.

Goldpurpur s. Bd. IV, 826.

Goldrhodanide. *a)* Aurorhodanwasserstoffsäure, $HAu(S \cdot CN)_2$. Kaliumsalz, $KAu(S \cdot CN)_2$, bildet strohgelbe, abgestumpfte Prismen, die bei 100° schmelzen und dabei in Gold, Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Kaliumrhodanid zerfallen. Darstellung aus 80° warmer Kaliumrhodanidlösung mit kleinen Mengen Goldchlorid. Silbernitrat fällt aus der Lösung das Silbersalz, $AgAu(SCN)_2$.

b) Aurirhodanwasserstoffsäure, $HAu(S \cdot CN)_4$. Das Kaliumsalz, $KAu(S \cdot CN)_4$, bildet orangerote Nadeln, löslich in Alkohol und Äther, durch Wasser zersetzlich. Man fällt überschüssige Kaliumrhodanidlösung mit neutralem Goldchlorid. Es fällt rotes Aurirhodanid aus, das sich in dem Überschuß des Kaliumrhodanids löst (P. T. Cleve, *Journ. prakt. Chem.* [1] 94, 15 [1865]. Dient zur

Herstellung von Tonbädern in der Photographie. Das Ammonsalz, $NH_4Au(SCN)_4$, dient zur Tauchvergoldung kleiner Gegenstände (GÖTTIG, *D. R. P.* 134 428 [1901]).

Goldselenid. Kolloidale Lösungen erhält man aus Goldchlorid mit Selenwasserstoff in Gegenwart von Äthyl- oder Methylcellulose, Äthyl- oder Methylstärke als Schutzkolloid (L. LILIENFELD, *Ö. P.* 94610 [1920]; *A. P.* 1 444 257 [1921]; *F. P.* 544 990 [1921]; *E. P.* 173 507 [1921]). Verbindung soll in der Therapie Verwendung finden.

Goldsulfide. *a)* Goldsulfür, Aurosulfid, Gold(I)-sulfid, Au_2S. Schwarzbraune Substanz, in feinster Verteilung stahlgrau in Wasser kolloidal löslich. Gibt zahlreiche Komplexsalze mit Alkalisulfiden und organischen Sulfiden, z. B. $NaAuS$, orangefarben in Wasser löslich.

b) Gold(III)-sulfid, Aurisulfid, Au_2S_3. Amorph, schwarzbraun, schwer rein zu erhalten. Zerfällt bei 200–205° völlig in Schwefel und Gold.

Goldsulfite. Das Natriumgoldsulfit der Formel $Na_5Au(SO_3)_4$, erhalten aus goldsaurem Natrium mit Natriumsulfit, hat eine bemerkenswerte bactericide und entwicklungshemmende Kraft. Bei Tuberkulose, intramuskulär oder intravenös in Dosen von 10–20 *cg* angewandt, zeigt es eine bescheidene Heilkraft. Sie müßte noch durch weitere Versuche genauer festgestellt werden. (B. ODDO und Q. MINGOIA, *Gazz. Chim. Ital.* 57, 820 [1927]; B. ODDO, Boll. chim. Farmac. **67**, 3 [1928]). Das Natriumgoldsulfit der Formel $Na_3Au(SO_3)_2 + H_2O$, in Wasser wenig löslich, entsteht beim Eintropfen von Goldchloridlösung in eine alkalische Natriumsulfitlösung. Man fällt das Bariumsalz aus und zerlegt es mit Soda (A. HAASE, *Ztschr. Chem.* **1869**, 535). Therapeutische Versuche liegen anscheinend nicht vor.

Goldtelluride. Kolloidale Lösungen erhält man mit Tellurwasserstoff wie die analogen Goldselenidlösungen, u. zw. nach den daselbst angeführten Patentschriften. Therapeutische Versuche liegen nicht vor.

Goldthioschwefelsäure, $H_3Au(S_2O_3)_2$. Von dieser komplexen Säure interessiert nur das Natriumsalz, $Na_3Au(S_2O_3)_2 + 3\,H_2O$, das in farblosen Nadeln, leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, krystallisiert. Es verliert bei 150–160° 6–7% Wasser, ohne sich zu zersetzen. Der Goldgehalt beträgt etwa 37%. Die Lösung kann bei Zusatz von Natriumthiosulfat in Ampullen sterilisiert werden (*Cassella, E. P.* 246 805 [1925]). Man erhält die Verbindung durch Umsetzung von Goldchlorid mit Natriumthiosulfat, wobei zunächst Natriumaurithiosulfat als rotbrauner Niederschlag entsteht, der alsdann der Reduktion unterliegt u. s. w. (J. K. GJALDBAEK, Dansk. Tidsskr. Farmaci **I**, 251 [1927]; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 2185). Nach dem *D. R. P.* 431 580 [1925] der *I. G.* neutralisiert man eine wässerige Lösung von 100 *g* Goldchlorid in 2500 cm^3 Wasser mit Soda und läßt sie langsam unter Rühren in eine Lösung von 250 *g* Natriumthiosulfat in 750 cm^3 Wasser fließen, indem man gleichzeitig Stickstoff einleitet. Man dampft die Flüssigkeit im Stickstoffstrom bei vermindertem Druck auf etwa 500 cm^3 ein, saugt Kochsalz ab und verdunstet weiter zur Krystallisation Unter Übergehung zahlreicher anderer Darstellungsverfahren (s. z. B. E. und J. KEIDNIG, *A. P.* 1 640 775 [1926]; K. L. MC. CLUSKEY und L. EICHELBERGER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 136 [1926]; DANSK CHEMO-THERAPEUTISK SELSKAB VED ANDERSEN SIESBYE & WEITZMANN, Dänemark, *E. P* 261 048 [1926]) geben wir noch das gut ausgearbeitete Verfahren von H. BROWN (*Journ. Amer. chem. Soc.* **49**, 958 [1927]) wieder: Man löst 42,2 *g* Aurichlorwasserstoffsäure in 75 cm^3 Wasser und gibt tropfenweise 40%ige Natronlauge hinzu, bis die Lösung gegen Lackmus schwach alkalisch reagiert und Goldhydroxyd ausfällt. Die Mischung gibt man zu einer Lösung von 102 *g* krystallwasserhaltigem Natriumthiosulfat in 200 cm^3 Wasser. Nach 5' tropft man 4 *Mol.-Gew.* Salpetersäure (etwa 45 cm^3) langsam hinzu, einen Überschuß von Säure möglichst vermeidend, bis etwas Goldsulfid auftritt, filtriert und fällt mit der 5fachen Menge Alkohol. Der Niederschlag wird nochmals in wenig Wasser gelöst und die Flüssigkeit nach dem Filtrieren erneut mit Alkohol gefällt.

Natriumaurothiosulfat wurde von MÖLLGAARD 1924 als Sanocrysin (= Sanochrysin, Aurocidin) zur Behandlung von Tuberkulose empfohlen. Die Heilwirkung wird sehr verschieden beurteilt. Doch scheint sich mehr und mehr die Ansicht Geltung zu verschaffen, daß Dauererfolge nicht erzielt werden. Auch unangenehme Nebenwirkungen wurden beobachtet (F. KOCH, Ztrlbl. f. inn. Med. **46**, 861 [1925]; W. NEUMANN, Wien. med. Wchschr. **76**, 1447 [1926]; O. NAEGLI, *Münch. med. Wchschr.* **73**, 1929 [1926]; R. ELLIOT, Lancet **210**, 126 [1926]; F. KLEMPERER, Therap. d. Gegenw. **67**, 76; *Dtsch. med. Wchschr.* 52, 186 [1926]; E. LE BLANC, *Münch. med. Wchschr.* **73**, 313 [1926]; A. MORLAND und E. ZIMMERLI, Lancet **212**, 648 [1927]; K. LECHER, Klin. Wchschr. **6**, 1139 [1927]). Bei Syphilis relativ gut (L. FOURNIER und P. MOLLARET, *Compt. rend. Acad. Sciences* **181**, 943 [1925]). Wirkung bei Spirillosen- und Spirochätenerkrankungen: L. LEVADITI und S. NICOLAU, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **93**, 1571 [1925].

Knallgold ist ein Gemisch von Verbindungen, die aus Goldchlorid mit Ammoniak gefällt werden (vgl. F. RASCHIG, *A.* **235**, 355 [1886]). Je nach den Versuchsbedingungen kann man die Verbindungen $Au_2O_3 \cdot 3\,NH_3$, $(ClNH_2Au)_2NH$, $(NH_2)_2AuCl$ und $2\,Au(OH)_3 \cdot 3\,NH_3$ erhalten. Der Niederschlag ist orangegelb und explodiert beim Reiben, Stoßen oder Erhitzen unter Bildung von Gold, Stickstoff und Ammoniak. Behandelt man frisch dargestelltes Goldoxyd einige Tage mit starkem Ammoniak, so entsteht ein schmutzig olivgrün gefärbtes Knallgold, der Formel $AuN_2H_3 \cdot 3\,H_2O$ entsprechend. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Knallgold schmutzigbraun, nimmt dabei etwas Salpetersäure auf und ist dann viel explosiver als die ursprüngliche Substanz, so daß es nach dem Trocknen bei der geringsten Berührung explodiert. Auch Behandlung mit Kalilauge erhöht die Explosivität. Nach E. WEITZ fällt aus Gold(III)-chloridlösung mit überschüssigem Ammoniak zuerst ein Gemenge von Sesquiamminaurioxyd $Au_2O_3 \cdot 3\,NH_3$ und Diamidoimidodiaurichlorid $ClNH_2 \cdot AuNH \cdot AuNH_2Cl$. Längere Behandlung mit Ammoniakwasser führt schließlich zum einheitlichen Amminohydroxyd $2\,Au(OH)_3 \cdot 2\,NH_3$, das beim Trocknen in das Amminooxyd $Au_2O_3 \cdot 3\,NH_3$ übergeht.

Nach Behandlung der wichtigsten und einfachsten Goldverbindungen soll noch kurz auf die komplizierteren ***organischen Goldverbindungen*** eingegangen werden, weil sie seit einiger Zeit Anwendung zur Behandlung von Infektionskrankheiten erlangt haben. Schon R. KOCH hatte beobachtet, daß Goldverbindungen noch in einer Verdünnung von 1:2 000 000 entwicklungshemmend auf Tuberkelbacillen wirken, und BEHRING, daß eine Lösung von Kaliumaurocyanid (s. o.) Milzbrandbazillen tötet. Im praktischen Tierversuch waren aber die Resultate viel ungünstiger. Die Wirkung der Goldverbindungen ist nicht spezifisch, dem Metall eigentümlich. Sie regen nach FELDT nur die natürlichen Abwehrvorgänge des Organismus an („Reiztherapie"). Die Behandlung mit Goldpräparaten hat sich vorzugsweise auf Tuberkulose erstreckt; aber auch auf Lepra, Streptokokkenerkrankungen, Trypanosomenerkrankungen u. s. w. Die Erfolge sind noch durchaus strittig. Es ist trotz zahlloser Bemühungen zweifellos noch nicht gelungen, ein wirkliches Heilmittel für die genannten Krankheiten unter den Goldverbindungen zu finden.

Außer dem schon besprochenen Sanocrysin seien genannt: Krysolgan (Supragol), Natriumsalz der Auroverbindung der 4-Amino-2-mercapto-benzol-1-carbonsäure. Goldgehalt 50%. Gegen manche Tuberkuloseformen (Lupus), Lepra gebraucht. Über die Darstellung s. *M. L. B.*, *D. R. P.* 349 012 [1916]; *Ö. P.* 85248 [1919]; *Holl. P.* 5994 [1919]; *E. P.* 157 853 [1921], über Anwendung bei Tuberkulose: A. FELDT, Berl. klin. Wchschr. 54, 1111 [1917]; C. STUHL, *Dtsch. med. Wchschr.* 50, 207, 1243 [1924].

NH_2 — (Benzolring) — SAu — CO_2Na

Lopion (G 2949) (*I. G.*), auroallylisothioharnstoff-m-benzoesaures Natrium. Goldgehalt 39,25%. Darstellung s. *I. G.*, *Schw. P.* 125 040 [1927]. Verwendung gegen Tuberkulose (Lupus), Sepsis: H. SCHMIDT, *Dtsch. med. Wchschr.* 54, 1757 [1928]; P. S., *Pharmaz. Zentralhalle* 70, 8 [1929]; Lepra: A. PALDROCK, Arch. Schiffs- und Tropenhyg. 33, 455 [1929].

(Benzolring) — $NH \cdot C(S \cdot Au) : N \cdot C_3H_5$ — CO_2Na

Solganal (*Schering*). Dinatriumsalz der 4-Sulfomethylamino 2-auromercaptobenzol-1-sulfosäure. Darstellung s. *Schering*, *D. R. P.* 200 824 [1925]; 205 777 [1926]; *A. P.* 1 633 626 [1925]; *F. P.* 270 729 [1927]. Verwendung bei Recurrens, Trypanosomen-, Streptokokkenerkrankungen. Verwendung bei Lepra: A. PALDROCK, a. a. O.

$NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$ — (Benzolring) — $S \cdot Au$ — SO_3Na

Solganal B (*Schering*-KAHLBAUM), Aurothioglucose

$$HO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(S \cdot Au) \cdot O.$$

Anwendung bei Streptokokkenerkrankungen, Arthritiden, Neuritiden, Tuberkulose (F. ZERNIK, Süddsch. Apoth.-Ztg. 69, 509 [1929]).

Triphal (*I. G.*). Natriumsalz der Aurothiobenzimidazol-o-carbonsäure. Darstellung s. *M. L. B.*, *A. P.* 1 558 584 [1924]; *E. P.* 225 875 [1924]; *I. G.*, *Schw. P.* 125 375 [1927]; s. auch *Schw. P.* 117 892, 118 178 [1924]; 125 127 [1917]. Erfolgreich bei Tuberkulose der Lungen und des Kehlkopfs. L. RICKMANN, *Münch. med. Wchschr.* 71, 1609 [1924]; N. GALATZER und A. SACHS, Wien. klin. Wchschr. 38, 583 [1925]; ZWERG, Therap. d. Gegenw. 66, 388 [1925]; E. LESCHKE, *Dtsch. med. Wchschr.* 53, 1983 [1927]; H. SCHMIDT, ebenda 53, 1986 [1927]; L. BRINOS, Wien. klin. Wchschr. 40, 1609 [1927]; G. RICHTER, *Münch. med. Wchschr.* 75, 657 [1928]; K. HALL, *Dtsch. med. Wchschr.* 54, 2062 [1928].

(Benzolring) $\langle {}^{N}_{NH} \rangle C \cdot SAu$ — CO_2Na

Aurocanthan (Aurokanthan), Cantharidyläthylendiaminaurocyanid,

$$C_{10}H_{12}O_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HAu(CN)_2 + H_2O.$$

Darstellung s. *M. L. B.*, *D. R. P.* 276 134 [1913]. Heilwirkung bei Tuberkulose scheint nicht vorhanden zu sein (G. SPIESS und A. FELDT, Berl. klin. Wchschr. 52, 365 [1915]; H. UNGER-LAISSLE, *Dtsch. med. Wchschr.* 43, 526 [1917]).

Aurophos (*I. G.*) ist eine Kombination von Natrium-Gold-Verbindungen einer aminoarylphosphinigen Säure und Thioschwefelsäure. Verwendung bei Lupus s. A. KROPATSCH, Wien. klin. Wchschr. 38, 1239 [1925].

Allochrysin, Goldthiopropanolsulfosaures Natrium,

$$AuS \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot SO_3Na,$$

wird von A. LUMIÈRE und F. PERRIN (*Compt. rend. Acad. Sciences* 184, 289 [1927]) zur Behandlung von Tuberkulose empfohlen. (G. M. DYSON, Pharmac. Journ. 123, 249, 266 [1929]). Goldgehalt etwa 50%. Leicht löslich in Wasser, wenig giftig, gut resorbierbar.

Versuche mit den vorstehend genannten Heilmitteln, zum Teil vergleichender Art, s. noch bei A. FELDT, Therapeutische Monatsh. **32**, 241 [1918]; Klin. Wchschr. **5**, 299 [1926]; **6**, 1136 [1927]; **7**, 73 [1928]; W. UNVERZAGT, *Dtsch. med. Wchschr.* **53**, 1985 [1927].

Von den zahlreichen organischen Goldverbindungen, die zu Heilzwecken vorgeschlagen wurden und zum Teil noch der Prüfung harren, seien erwähnt: Golddoppelverbindungen von Alkylhexamethylentetraminhalogeniden (-cyaniden, -rhodaniden) (K. H. SCHMITZ, *D. R. P.* 284 234 [1913], 284 259 [1913]); 284 260 [1914]; Doppelverbindungen von Auro- und Auricyanwasserstoffsäure mit Äthylendiamin, Piperazin, Cholin, Pyramidon (*M. L. B., D. R. P.* 276 134 [1913]); Doppelverbindungen von Aurothiosulfat mit denselben Basen (*M. L. B., D. R. P.* 276 135 [1913]); Goldverbindungen der Methylenblaugruppe (*Bayer, D. R. P.* 347 376 [1919]); Salze der Aurothiosalicylsäure (*M. L. B., D. R. P.* 344 032 [1915]; *E. P.* 157 226 [1921]); komplexe Derivate des Sanocrysins (*Cassella, E. P.* 253 946 [1926]; *I. G., A. P.* 1 635 169 [1926]); Goldsalvarsanverbindungen u. s. w. (*M. L. B., D. R. P.* 268 220, 268 221, 281 101; s. auch *D. R. P.* 270 256/9, 275 216); organische Goldverbindungen, arsenhaltig (*M. L. B., Ö. P.* 99684 [1924]; *Schw. P.* 107 299 [1924]); Goldalbumose, Goldpepton (*Bayer, D. R. P.* 335 159 [1919]); Goldnucleinsäureverbindungen (*Ciba, Schw. P.* 124 867 [1926]; *E. P.* 276 677 [1927]; *A. P.* 1 678 429 [1927]).

Analytisches. Nachweis von Gold durch Reduktionsmittel, z. B. Ferrosulfat, das noch 1 Tl. *Au* in 64 000 Tl. Wasser durch die rote bis violette Färbung des kolloidalen Goldes anzeigt. Noch empfindlicher ist die Goldpurpurreaktion mit Zinnchlorür. Titanchlorid soll noch 1 Tl. Goldchlorid in 2 000 000 Tl. Wasser durch die Färbung erkennen lassen.

Literatur: H. WOHLWILL, ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. II_1, 765. Heidelberg 1908. – LOTTERMOSER, ebenda S. 834. – L. VANINO, GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. V_2, 233. Heidelberg 1914. – F. PETERS, ebenda S. 1547. *G. Cohn.*

Gonargin (*I. G.*) ist ein polyvalentes Gonokokkenvaccin. Anwendung bei gonorrhoischen Allgemeinerkrankungen, intramuskulär und intravenös. *Dohrn.*

Gonaromat (E. TÄSCHNER A. G., Berlin) enthält Sandelholzöl und andere ätherische Öle in Kapseln; gegen Gonorrhöe. *Dohrn.*

Gongong ist eine Glockenbronze (s. Bronze, Bd. **II**, 700) aus rund 80% Kupfer und 20% Zinn, aus der in Ostasien schalenartige Becken (Gongs, Tamtams) geschmiedet werden, wobei das Schmieden nur innerhalb eines sehr engen Temperaturbereiches – dunkle Rotglut – möglich ist. *E. H. Schulz.*

Gonocir (TEMMLERWERKE, Berlin-Johannistal) enthält Folia uvae ursi, Salol, Cannabis indica und Kawa-Kawa-Extrakt. Verwendung bei Gonorrhöe und als Harndesinficiens. *Dohrn.*

Gonorol (HEINE & CO., Leipzig) ist gereinigtes Sandelholzöl. *Dohrn.*

Gonosan (*Riedel*) ist eine Lösung von α- und β-Kawaharz in Sandelholzöl (*D. R. P.* 185 330, 203 555). Anwendung als Antigonorrhoicum in Kapseln. *Dohrn.*

Graminol (RUETE-ENOCH, Hamburg), Heufieberserum, durch Immunisierung von Pferden mit verschiedenen Pollenarten und deren Toxinen gewonnen. Anwendung in Form von Schnupfpulvern oder Creme. *Dohrn.*

Granugenol (*Knoll*) ist gereinigtes Mineralöl. Zur Granulation und Epithelisierung der Haut bei Wundheilung, in Form von Pasten, Puder und als Öl in Kapseln. *Dohrn.*

Graphische Farben sind bestimmt, Zeichnungen oder Schrift, welche entweder aus vielen einzelnen Sonderteilen zusammengesetzt sind oder ein zusammenhängendes Ganzes bilden, die Druckform, nachdem diese in geeigneter Weise eingefärbt ist, auf einen Druckgrund zu übertragen. Der so entstandene Abdruck gibt also ein genaues Abbild der ursprünglichen Druckform, welches in beliebig hoher Anzahl auf zahlreiche und verschiedenartige Druckgründe wiederholt übertragen werden kann, wobei vorausgesetzt wird, daß für jeden neuen Abdruck eine Neueinfärbung der Form stattfindet. Die Farben müssen so beschaffen sein, daß die Abdrücke, nachdem ihnen eine gewisse Zeit zum Trocknen und Erhärten gelassen worden ist, fest auf dem Druckgrunde haften.

Die Druckformen können bestehen aus: Letternmetall, Blei, Eisen, Messing, Kupfer, Zink, Linoleum, Holz, Celluloid, Leim, Stein, Gummi u. s. w.

Als Druckgrund kommt in erster Linie Papier (s. d.) in Betracht, dessen Arten und Sorten ungeheuer zahlreich und verschiedenartig sind: hartgeleimtes

Naturpapier, als Schreib- und Konzeptpapier glatt und rauh, weniger geleimte, also saugende Sorten, gestrichene Papiere mit mattem oder mit glänzendem metallischen Aufstrich, satinierte, unsatinierte; Seidenpapier, Karton, Pergament und Pergamentimitationen, Löschpapier, dann die gewöhnlichen und für bestimmte Zwecke präparierten Einwickelpapiere, fettdichte und wasserdichte, die holzschliffhaltigen Zeitungspapiere u. s. w. Weitere Druckgründe sind: Blech, Holz, Leder, Leinwand, Seide und andere Stoffe, Glas u. s. w. Die Druckgründe können weiß oder gefärbt sein.

Je nach der Art der Drucktechnik, die ausführlich unter »Reproduktionsverfahren« abgehandelt wird, sind die Druckformen und die graphischen Farben verschiedenartig beschaffen.

Geschichtliches. Die Herstellung graphischer Farben ist innerhalb des Gebietes der Farbenfabrikation im allgemeinen eine verhältnismäßig junge Sonderindustrie. Schon bevor GUTENBERG im Jahre 1440 den Lettern- oder Typendruck erfand, übte man den Vervielfältigungsdruck von Holz- und Metallplatten aus. Schon 175 n. Chr. sind in China Abzüge von dem in Stein gehauenen Text der altchinesischen Klassiker auf Papier übertragen worden, und der Druck von Holzformen kann sicher im 6. Jahrhundert nachgewiesen werden. In Japan sind aus dem Jahre 770 herrührende Papierdrucke erhalten geblieben. Den Typendruck erfand in China PI SCHENG um 1071. Die einfachste Form des vervielfältigenden Druckes geschah in der Weise, daß Bilder oder Schrift in die erwähnten Holz- oder Metallplatten eingeritzt oder eingegraben waren und in diese Vertiefungen die Farbe hineingerieben wurde. Die auf der Plattenoberfläche haftende Farbe wurde entfernt und nach Auflage von Papier die Platte durch eine Presse gezogen, wobei das Papier die in den Vertiefungen befindliche Farbe heraushob und auf diesem Wege die Zeichnung oder Schriften auf das Papier übertragen wurden. Es handelt sich also um dasselbe Verfahren, welches wir heute noch unter der Bezeichnung Tiefdruck ausüben, ein Verfahren, welches in der allerneuesten Zeit wieder ganz besonders zur Geltung gekommen ist. Die Drucke wurden anfänglich vorwiegend in schwarzer Farbe ausgeführt, und als Färbematerial bediente man sich wohl schon sehr früh in erster Linie des Rußes, welcher noch bis heute in mehrfacher Hinsicht sich — wenn auch in vervollkommneter Beschaffenheit — als die idealste aller graphischen Farben und als meistverwendete unter ihnen erhalten hat.

Nachdem GUTENBERGs Erfindung Verbreitung gefunden hatte, traten aber auch schon verhältnismäßig frühzeitig mehr- und buntfarbige Drucke auf, wobei als Farbtönungen Rot, Blau und Braun am meisten verwendet wurden. Anfänglich begnügte man sich damit, die in schwarzen Konturen gedruckten Initialen durch Handmalerei mit bunten Farben zu kolorieren, wie uns dies besonders alte Mönchsschriften und Drucke zeigen; aber GUTENBERGs Nachfolger FUST und SCHÖFFER verwendeten schon Rot und Blau beim Druck ihres Psalters, und das um 1520 in 8 Farben gedruckte Wappen eines Salzburger Kardinals ist als ein Denkmal frühesten Farbendrucks heute noch erhalten.

Bis zum Ende des 18. Jahrhunderts haben sich die Buchdrucker ihre Farbe selbst hergestellt. Man mischte den Ruß oder die bunten Farben mit gekochtem Leinöl, was mit dem Läufer auf dem Stein, nach Art der Kunstmaler, geschah. Das Leinöl wurde zu einer mäßigen Zähflüssigkeit eingekocht. Diese primitive Art der Farbenherstellung konnte natürlich nur recht unvollkommen befriedigende Resultate liefern. Man verstand weder die sachgemäße Herstellung des Leinölfirnisses, noch traf man immer das richtige Mengenverhältnis von Firnis zu Ruß oder Farbe. Die Folge davon war, daß das färbende Material nicht immer genügend auf dem Papier festgehalten wurde, sondern sich auswischen ließ, wodurch die Drucksache schmutzig und unansehnlich wurde. Der Ruß, welcher den häuslichen Feuerstellen entnommen wurde, enthielt empyreumatische Bestandteile, Brandharze, Fettreste, Teer, welche aus den Farben in das Papier eindrangen und die Umrisse der Buchstaben mit gelben Rändern umgaben, wie das viele alte Drucke zeigen. Andererseits konnte auch eine zu große Menge Firnis in der Farbe diese zu fettig machen, was sich als Durchschlagen durch das Papier und Umrändern der Schrift in unangenehmer Weise bemerkbar machte. Im Ruß enthaltene Flugasche, Sand und ähnliche Verunreinigungen verursachten unscharfe Drucke und starke Abnutzung der Druckformen. Auch die mangelhafte und umständliche Art und Weise, wie die Druckform eingefärbt wurde, die eine gleichmäßige und geregelte Einfärbung ausschloß, weil sie mittels eines sog. Tampons von Hand geschehen mußte, beeinträchtigte naturgemäß die Güte des Druckausfalls.

Was die bunten Farben angeht, so verwendete man als solche Naturprodukte: Zinnober für Rot, Lapis lazuli für Blau, braune Farberden, Kupfersalze u. s. w. Die physikalische Beschaffenheit dieser Stoffe und die unvollkommenen Geräte, welche für deren Bearbeitung zur Verfügung standen, insbesondere die Unausführbarkeit sehr feiner Zerteilung und Zerkleinerung mögen wohl mit die Ursache abgegeben haben, daß der Buntdruck eine nur sehr langsame und schleppende Entwicklung anfänglich durchmachte. Erst als im Anfang des 19. Jahrhunderts der Holzschnitt, der lange vernachlässigt worden war, in eine neue Periode der Blüte eintrat und wertvollere Resultate zu liefern begann, wuchs auch das Bedürfnis nach buntfarbigem Druck.

Schon LUCAS CRANACH, DÜRER, WACHTLEIN, UGRO DA CARPI hatten 1516 mehrfarbige Holzschnitte in der Weise hergestellt, daß sie eine oder mehrere farbige Tonplatten auf- und in die schwarzen Konturzeichnungen eindruckten. Grelle Lichter erzielt man durch Aussparungen, welche weiß erschienen, und andererseits wurden durch Übereinanderdruck mehrerer Platten tiefe Schattentöne erzielt. Der Engländer JACKSON vervollkommnete um die genannte Zeitwende dieses als Clair obscur bezeichnete Druckverfahren. Und wiederum ein Engländer, CONGREVE, erfand etwa gleichzeitig ein Buntdruckverfahren, nach dem ein Holzschnittdruckstock in so viele Teile zerlegt wurde, als er Farben zur Darstellung bringen sollte. Die einzeln gefärbten Teile der Druckform wurden dann

zusammengesetzt und gleichzeitig abgedruckt. HÄNEL in Magdeburg und NAUMANN in Frankfurt a. M. verbesserten und vervollkommneten dieses Verfahren, und um 1858 erkannte der Maler KNÖFLER die Wirkung und die Wichtigkeit des Übereinanderdruckes mehrerer Farben, wenn diese als Lasurfarben wirken und auf diese Weise Mischtöne erzeugen.

Aber die immer doch noch recht geringe Auswahl an Farbmaterial, welche sich für Druckzwecke eignete, und der Mangel an Kenntnissen in der Behandlung und technischen Verwertung der vorhandenen Farbkörper für graphische Zwecke ließ eine ins Weite gehende Entwicklung des Buntfarbendrucks zunächst nicht zu, wenngleich auch das 1798 von ALOYS SENEFELDER erfundene dritte Druckverfahren, der Steindruck, naturgemäß auch seinerseits das Bedürfnis nach Buntfarbendruck erheblich erweiterte und dringender hervortreten ließ. Erst als vor etwa 70 Jahren die Teerfarbstoffe entdeckt und die aus ihnen gewonnenen Körperfarben, die Teerfarbenlacke, hergestellt und in den Handel gebracht wurden und als etwa gleichzeitig mit dieser Errungenschaft die für die Graphik ebenso wichtige Erfindung und technische Ausgestaltung der photochemischen und photomechanischen Vervielfältigungsverfahren den verschiedenen Drucktechniken nutzbar gemacht wurden, waren die Bedingungen und Voraussetzungen gegeben, welche den Buntfarbendruck auf die Höhe technischer und künstlerischer Vollendung führen konnten, die wir heute an manchen Erzeugnissen aller Drucktechniken bewundern können.

So jung wie der Buntfarbendruck ist auch die Industrie, welche Farben, insonderheit für die graphischen Gewerbe, herstellt. Gegen Ende des 18. Jahrhunderts entstand in England die erste Buchdruckfarbenfabrik, und die erste deutsche Fabrik, welche diese Sonderfabrikation aufnahm, ist die 1780 in München gegründete Firma MICHAEL HUBER. Um 1817 folgte die HOSTMANNsche Fabrik in Celle. Im Jahre 1818 eröffnete die heute noch bedeutendste französische Firma CH. LORILLEUX in Paris ihren Betrieb. In allen Weltteilen sind allmählich weitere Fabriken entstanden, welche der gesteigerten Nachfrage nach graphischen Farben dienen. Viele ausländische und überseeische Fabriken graphischer Farben sind Tochterunternehmungen deutscher Häuser; auch die Firma LORILLEUX hat eine große Anzahl ausländischer Niederlassungen.

Bestandteile der graphischen Farben. Die graphischen Farben bestehen im wesentlichen aus dem eigentlichen Farbkörper und dem Bindemittel.

Das Bindemittel hat den Zweck, den Farbkörper in einen verdruckbaren Zustand zu versetzen, d. h. aus ihm eine flüssige bis teigartige Masse zu machen, welche von Einfärbevorrichtungen aufgenommen und von diesen auf den Druckstock, die Form, übertragen werden kann. Weiter hat das Bindemittel die Aufgabe, den von der Druckform auf den Druckgrund übertragenen Abdruck dort dauernd unverwischbar festzuhalten, indem es aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, d. h. trocknet und das Farbmaterial dabei in sich einschließt. Das Bindemittel wird in der graphischen Technik allgemein als Firnis bezeichnet, wenn diese Benennung sich auch eigentlich nicht mit der Warengattung (s. Firnis, Bd. V, 373) deckt, welche wir landläufig im praktischen und kaufmännischen Sinne unter Firnis verstehen. Das hauptsächlichste Material, welches zur Firnisdarstellung dient, ist das Leinöl; insbesondere erfordern die Farben, welche dem Steindruck (Offset) und Lichtdruck dienen, vorwiegend Leinölfirnis (Über Herstellung s. Bd. V, 373); für sie sind Firnisse aus anderen Fetten, Harzen und Ölen nur sehr bedingt, aus wässerigen Bindemitteln aber gar nicht brauchbar.

Da in den verschiedenen graphischen Techniken es immer wieder dieselben Körperfarben sind, welche zur Anwendung gelangen, so beruht die Abweichung in der Zubereitung der für eben diese verschiedenen Techniken bestimmten gebrauchsfertigen Farben in der verschiedenartigen Zusammensetzung, Konsistenz, Menge und Eigenschaft der verwendeten graphischen Firnisse. Diese Eigenschaften der Firnisse sind durch gewisse Zusätze bedingt, welche z. B. eine Erhöhung oder Verminderung der Trockenkraft bewirken, die Farben glänzend oder matt, stark klebrig, also auf hartem glatten Druckgrund festhaftend, u. s. w. gestalten. Besonders bei den Buchdrucksorten sind die Abweichungen der Firnisse in Eigenschaften und Zusammensetzung sehr weitgehend, und auch für allerlei Sonderverwendungen gibt es den Zwecken eigens angepaßte Firnismischungen, auf die wir bei den einzelnen Sorten der Farben noch zurückkommen werden. Was hier über die Leinölfirnisse gesagt ist, bezieht sich natürlich auf normale Verhältnisse. Während des Weltkrieges fehlte das Leinöl gänzlich, und an seine Stelle ist damals ein Gemisch aus Cumaronharz, künstlichen und natürlichen Pechen, Bitumen, Teer mit Mineralöl getreten, welches mit einzelnen sonst verfügbaren Zusätzen in allen Farben den Leinölfirnis schlecht und recht vertreten mußte.

Was nun die Körperfarben angeht, so werden diese aus allen Reichen der Natur entnommen; freilich sind die natürlichen organischen (pflanzlichen und tierischen) Farbstoffe so gut wie vollkommen durch die Teerfarblacke ersetzt, neben denen sich aber eine ganze Anzahl anorganischer natürlicher wie künstlicher Farben im Gebrauch der graphischen Gewerbe befindet. Das Haupterfordernis einer Körperfarbe, welche zu einer Buch-, Stein-, Lichtdruckfarbe u. s. w. verwendet werden soll, ist die Fähigkeit, mechanisch aufs allerfeinste zerteilt, verrieben werden zu können. In dieser Beziehung gehen die Ansprüche, welche an eine graphische Farbe gestellt werden müssen, sehr viel weiter, als es z. B. die diffizilste Kunstmalerei zu tun genötigt ist. Wenn man bedenkt, daß der Raster der Autotypie die Zeichnung bis zu 120 Linien auf 1 *cm* zerlegt, daß die Ätzungen beim Tiefdruck oft nur bis $^1/_{100}$ *mm* tief gehen und von solchen Druckformen beim Rotationsdruck bis zu 12000 14000 Drucke in 1^h geleistet werden, so erhellt ohne weiteres, eine wie wichtige Vorbedingung für das Gelingen derartiger Aufgaben die absolute Feinheit des Kornes der Farben ist. Wenn man aber annehmen wollte, daß die feinstmögliche Verteilung eines festen Körpers in einem flüssigen, nämlich seine Lösung, derjenige Zustand wäre, welcher den Ansprüchen der graphischen Techniken am besten entspricht, so ist das ein Irrtum. Für ganz eigenartige Verwendungsweisen der Farben kommen allerdings auch Lösungen in Betracht, im allgemeinen aber sollen sie ausgeschlossen sein. Es muß vielmehr eine körperliche Abdeckung durch die Druckfarben erzielt werden, und die Gefahr, daß etwa fettige Farblösungen das bedruckte Papier oder sonstigen Druckgrund durchdringen und auf der Rückseite durchschlagen, muß ausgeschlossen sein.

Wenn wir weiter auf die allgemeinen Eigenschaften eingehen, welche für die graphischen Farben von Bedeutung sind, so sind zunächst die auf Lichtdurchlässigkeit beruhenden Eigenschaften der Deckfähigkeit und Lasurfähigkeit von Wichtigkeit. Auf weißem Papier kommt jede abgedruckte Farbe in ihrer reinen Farbtönung zur Geltung. Wenn aber farbige Schrift auf farbigem Grunde zu stehen kommt, so ist ein reiner Farbenton der aufgedruckten Schrift nur zu erreichen, wenn er mit einer stark deckenden Farbe hergestellt wird. Würde die Farbe lasieren, also die Wirkung der Färbung des Druckgrundes gleichzeitig mit der des Aufdrucks zum Ausdruck kommen, so würde eine Mischfarbe entstehen, z. B. eine gelbe Schrift auf blauem Untergrunde würde grün erscheinen. Wie nun einerseits die Deckfarben für bestimmte Drucksachen (z. B. Bedrucken gefärbter Umschlagpapiere, Buchbinderleder, Kaliko u. s. w.) eine große Bedeutung haben, so sind andererseits die Lasurfarben von ganz erheblicher Wichtigkeit, z. B. für den Drei- und Vierfarbendruck. Diese in den drei Farben Gelb, Rot und Blau, beim Vierfarbendruck auch Grau oder Schwarz, ausgeführten Bilderdrucke, welche künstlerische Gemälde oft in einer geradezu vollkommenen Wiedergabe aller Tönungen und Schattierungen des Originals darstellen, sind nur dadurch möglich, daß mindestens die als zweite und dritte beim Übereinanderdruck verarbeiteten Farben reine Lasurfarben sind. Der Steindruck arbeitet an einem Bild oft mit 20 und mehr Farben, wobei von der Eigenschaft des Deckens und Lasierens weitgehend Gebrauch gemacht wird.

Unter den Körperfarben sind es besonders die Farblacke, welche, mit Ölfirnis als Bindemittel angerieben, mehr oder minder stark lasierende Farben liefern, also solche Farben, welche infolge ihres geringen Lichtbrechungsvermögens in der dünnen Druckschicht mehr oder minder durchsichtig sind und die Unterlage durchscheinen lassen. Die vollkommensten Lasurfarben sind die gefärbten Gläser. Die natürlichen Pflanzen- und Tierfarbstoffe, welche ohne Substrat in Wasser angemacht als Künstlerfarben verwendet werden, z. B. Gummigutt, Sepia, Carmin, Blauholz, Safflor, Quercitron u. a., sind in Form von Öl- oder Wasserfarben Lasurfarben. Von den natürlichen Farblacken sind das Indischgelb, der Krapplack, Carminlack,

von den Teerfarbstofflacken die Gelb-, Ponceau-, Alizarin- und mancherlei andere Lacke aller Tönungen, welche auf reine Tonerde gefällt sind, stark lasierend. Das Tonerdehydrat findet unter der Bezeichnung „Transparentweiß" als weiße Lasurfarbe umfassende Verwendung. Neben ihm können als mehr oder minder lasierende Substrate Schwerspat, Kieselsäurehydrat, ungebrannte Terra di Siena u. a. verwendet werden; doch sind diese letzteren nicht annähernd so vollkommen lasierend wie das reine Tonerdehydrat, dessen Lasurfähigkeit noch dadurch gesteigert wird, daß es mit dem Ölbindemittel in eine seifenartige Verbindung übergeht. Die lasierenden Farblacke erscheinen im trockenen Pulver heller als im angeriebenen Zustande; als Ölfarben sehen diese Farblacke dunkelbraun bis fast schwarz aus. Diese Erscheinung erklärt sich daraus, daß die Strahlen des Oberflächenlichtes sehr tief in die schwach lichtbrechende Farbenschicht eindringen können; auf dem Rückwege, und bevor die reflektierten Strahlen das Auge des Beobachters treffen, erleiden sie eine starke Absorption von Weiß und erscheinen daher dunkler. Bei Mischung mit deckendem Weiß (oder auch anderen deckenden Farben) werden die Lasurfarben in mehr oder minder deckende und dabei kälter (blauer) erscheinende Tönungen überführt. In Öl angeriebene deckende Farblacke zeigen, wie alle Deckfarben, die ihnen eigene ausgesprochene Färbung. Die Lasurfähigkeit wird in der Kunstmalerei besonders für die Erzeugung von Tiefenlicht verwertet. Als Wasserfarben sind Teerfarbstofflacke meistens keine Lasurfarben. Sehr viele in Wasser lösliche Bindemittel trocknen opak auf (Kleister-, Mehllösungen) und können schon deswegen keine lasierenden Aufstriche liefern.

Die Zwischenstufen zwischen deckenden und lasierenden Farben sind außerordentlich zahlreich; wenige Farben sind reine Lasurfarben, nur einzelne intensive Deckfarben. Die Deckkraft einer Farbe ist nicht gleichbedeutend mit der Ausgiebigkeit: es kann eine Lasurfarbe außerordentlich ausgiebig sein und umgekehrt eine Deckfarbe wenig ausgiebig.

Beim Steindruck und Lichtdruck — ebenso bei Zinkdruck, Algraphie, Offsetdruck — muß die Druckform während der Arbeit feucht gehalten werden. Gegen die Wirkung des Feuchtwassers müssen die Farben natürlich widerstandsfähig, „wasserecht" sein, sie dürfen sich nicht darin lösen. Wäre dies der Fall, so würde sich das weiße unbedruckte Papier anfärben und der Druck unsauber werden. Die Farbe darf also, wie man sich ausdrückt, nicht „ins Wasser gehen". Diesem Anspruch genügen zwar die meisten Farblacke und alle anorganischen Farben; da aber das Feuchtwasser oft Zusätze von saurer Milch, saurem Bier, Salmiakgeist, Soda, Natronlauge, Säuren und anderen chemisch wirkenden Stoffen erhält, welche manche Drucker für unentbehrliche Druckbeförderungsmittel halten, so kommt es wohl zuweilen vor, daß Farblacke, welche einem dieser Stoffe gegenüber empfindlich sind, auslaufen und das Wischwasser und damit das unbedruckte Papier anfärben. Auch für Farben, welche auf Plakaten verdruckt werden, die mit wässerigem Kleister an die Anschlagsäulen geklebt werden und dort dem Regen und Schnee ausgesetzt sein können, ebenso für Etiketten ist das Erfordernis der Wasserechtheit gegeben.

Daß die Farben nicht öllöslich sein dürfen, ist schon erwähnt worden; wäre es eine Farbe, so würde sich diese Eigenschaft als farbiger Durchschlag im Papier und gefärbte Ränder um die Umrisse der Buchstaben u. s. w. störend zu erkennen geben. Nicht alle Druckfarben sind wasser- und ölecht; wenn solche empfindlichen Farben verarbeitet werden müssen, so erfordern sie besondere Vorsicht und Sorgfalt.

Ein weiteres Erfordernis ist die Lackechtheit. In vielen Fällen werden Drucksachen, welche der Einwirkung des Lichtes und der Atmosphärilien ausgesetzt werden müssen, mit einem Spirituslack überzogen. Da nun viele Teerfarben in Spiritus löslich sind, so geben auch deren Lacke Farbstoff an den Spirituslack ab; für zu lackierende Drucksachen sind derartige Farblacke also nicht brauchbar.

Alle mineralischen Farben sind wasser-, öl- und lackecht; bei einer Reihe von Teerfarbstofflacken ist dies nicht der Fall; es ist also notwendig, unter diesen eine entsprechende Auswahl für bestimmte Arbeiten zu treffen.

Von besonderer Bedeutung ist endlich die Lichtechtheit der Farben; eine lichtechte Farbe kann man dauernd der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes und der diffusen Bestrahlung aussetzen, ohne daß eine wesentliche Beeinflussung des Farbentons bemerkbar wird. Je weniger lichtbeständig eine Druckfarbe ist, umso schneller wird eine Verfärbung und oft schließlich ein gänzliches Ausbleichen des Druckes stattfinden. Sehr empfindliche Farben, wie manche Methylviolettlacke, Eosinlacke u. s. w., zeigen oft schon nach einigen Stunden der Belichtung eine merkliche Veränderung des Farbtons und bleichen nach 2 oder 3 Tagen in hellem Sonnenlicht vollkommen aus. Auf die Zeitdauer des Widerstandes ist natürlich auch die Konzentration der betreffenden Farben und demgemäß deren etwaige Verdünnung (Streckung) durch Zusatz von weißen Farbkörpern oder von viel Bindemittel von Einfluß, desgleichen die mehr oder minder intensive Deckung der gedruckten Fläche. Von den weißen Metallfarben üben Zinkweiß und Titanweiß auch eine chemische Wirkung mit bleichendem Erfolge auf manche organische Körperfarben aus.

Nicht zu übersehen ist, daß bei Farbendrucken, welche im Freien (z. B. als Plakate u. s. w.) dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt sind, immer auch die Wirkung der Atmosphärilien und etwaiger Verunreinigungen der Luft (durch Säuren, schwefelhaltige Gase, Ammoniak u. dgl.) mit in Betracht gezogen werden muß; es kann also unter Umständen eine an sich lichtbeständige Farbe unter den letztgenannten Einflüssen leiden. Um derartige Drucke widerstandsfähiger zu machen, werden sie oft lackiert. Die Licht- und Luftechtheit ist besonders auch für Farben, mit denen Kunstblätter und Wertpapiere bedruckt werden, von ausschlaggebender Bedeutung (Papiergeld, Urkunden, Aktien, Anteilscheine, Briefmarken u. s. w.); für derartige Drucksachen muß also immer eine ganz besondere Auswahl der Farben stattfinden. Die meisten anorganischen Farben sind gut lichtbeständig; einige machen aber bemerkenswerte Ausnahmen, z. B. echter Zinnober, der sich bräunt und schließlich schwarz färbt, Bleifarben, die mehr oder minder nachdunkeln und in einer schwefelwasserstoffenthaltenden Atmosphäre sich schwärzen. Die organischen, besonders die Azofarbstofflacke, sind im allgemeinen wenig lichtbeständig; es gibt aber eine ganze Anzahl von Teerfarblacken, welche von vorzüglichster Lichtbeständigkeit sind und in dieser Eigenschaft sogar die anorganischen Produkte übertreffen (Alizarin-, Indigo-, Indanthren-, Litholrubin-, Helioechtrotlacke, Hansagelb, Fanalfarbstoffe u. a. m.).

Die Fabriken graphischer Farben vermerken in ihren Preislisten bei jeder Farbe deren Lichtechtheitsgrade, welche in 4 Stufen unterschieden werden, nämlich: 1. lichtecht, 2. nicht echt, aber noch gut beständig, 3. lichtempfindlich, 4. ganz unbeständig. Der Normenausschuß für das graphische Gewerbe hat Prüfungsmethoden für die Lichtechtheit wie auch für die anderen wichtigen Eigenschaften der Druckfarben festgesetzt.

Zum Anreiben einer Druckfarbe in Firnis kann man sich des trockenen Farbpulvers oder, besonders bei den durch chemische Umsetzungsverfahren erzeugten mineralischen Farben und Farblacken, des stark ausgepreßten, aber noch feuchten Farbteigs bedienen. Das letztere Verfahren empfiehlt sich deswegen, weil in solchen, vor dem Anreiben nicht getrockneten Farbteigen die einzelnen Farbteilchen sehr viel kleiner und feiner enthalten sind als in dem getrockneten Farbpulver, weil der Trockenvorgang vergröbernd auf das Farbkorn wirkt. Die Verarbeitung des feuchten Farbteigs gestattet daher eine sehr viel feinere und innigere Verreibung der Farbe in dem Bindemittel. Wichtig ist endlich noch, daß die Farbe, welche zu einer Druckfarbe durch Anreiben mit Firnis umgearbeitet werden soll, keine nennenswerten Feuchtigkeitsmengen enthält, in welchen aus der Fabrikation herrührende fremde Stoffe (Mutterlaugenanteile) zurückgeblieben sind, weil diese unter Umständen die Verdruckbarkeit und Haltbarkeit der Farbe an sich oder die des Firnisses stark beeinflussen können. Auch können sich in solchen Fällen nachteilige Wirkungen auf die Druckstöcke, besonders Kupferklischees, derart eingreifend bemerkbar machen, daß deren vollständige Zerstörung den Fortdruck überhaupt verhindert.

Es kann natürlich auch die Möglichkeit vorliegen, daß bestimmte Farben infolge ihrer Zusammensetzung an sich schon schädlich auf die Druckstöcke wirken; auch hier wird man ent-

sprechende Auswahl treffen müssen und z. B. mit kupfernen Klischees keine Farben verdrucken, welche Ultramarin, Lithopon oder Zinnober enthalten, weil der Schwefelgehalt dieser Farben das Kupferklischee zerstören würde. Ebenso müssen Mischungen von Farben, die chemisch aufeinander wirken können, unterbleiben. Man wird also Bleiweiß nicht mit Ultramarin, Chromgelb nicht mit Zinnober mischen u. s. w.

Für den Druck auf Hüllpapiere für Nahrungs- und Genußmittel ist es wichtig, daß der getrocknete Druck vollkommen geruchlos ist. Die Druckfarbe an sich läßt sich nicht geruchfrei herstellen, sie riecht immer nach dem darin enthaltenen Bindemittel, dem Firnis. Die Geruchlosigkeit des getrockneten Druckes erzielt man demgemäß durch sorgfältige Auswahl des verwendeten Firnisses, der keinerlei Harze oder sonstige Zusätze enthalten darf, welche ihren Geruch dauernd festhalten. Das Trocknen und damit die Geruchlosigkeit derartiger Drucksachen wird durch Luftzutritt und gelinde Erwärmung bedeutend gefördert.

Die Nomenklatur ist wie in der Farbenindustrie überhaupt, so auch bei den graphischen Farben sehr unsystematisch und willkürlich. Unter dem gleichen Namen werden von den einzelnen Fabriken verschiedene Produkte mit ganz abweichenden Eigenschaften in den Handel gebracht. In nur wenigen Fällen bezeichnen die Namen wirklich das Produkt (Bleiweiß, Mennige, Ocker, Ultramarin, Chromgelb, Berlinerblau), während meistens Phantasiebezeichnungen auftreten.

Nachstehend sollen kurz die wichtigsten Farbsorten angeführt werden, welche den graphischen Gewerben dienen, u. zw. sollen sie, ihrem chemischen Charakter nach geordnet, besprochen werden.

A. Natürliche Mineralfarben. Ihres krystallinischen Charakters wegen, welcher keine genügend feine Zerteilung und Vermahlung zuläßt, können diese Farbsorten für die graphischen Zwecke nur eine beschränkte Verwendung finden. Ton, Schwerspat, Kreide, Gips (natürlicher schwefelsaurer Kalk), Grünerde werden zwar nicht für sich allein als Farben verwendet, wohl aber als Substrate für Farblacke und zum Strecken von Druckfarben, die minderwertigen Zwecken dienen. Ocker, Umbra, Terra di Siena in ihren verschiedenen Vorkommen und Arten finden allerdings ziemlich umfangreiche Verwendung, freilich erst, nachdem sie eine sehr weitgehende Bearbeitung durch mechanische Zerkleinerung, Schlämmen, Rösten, Brennen, Vermahlen und Sieben erfahren haben (s. Erdfarben, Bd. **IV**, 465).

B. Künstliche Mineralfarben („chemische"). Unter den weißen Farben ist das Bleiweiß, auch Kremserweiß (Bd. **II**, 495) genannt, eine der wichtigsten. Es ist die stärkstdeckende weiße Farbe und findet als Hilfsfarbe oder für sich allein sehr weitgehende Verwendung. Wegen seiner Empfindlichkeit gegenüber schwefelhaltigen Farben ist es als Mischfarbe nicht immer brauchbar; in solchen Fällen finden Zinkweiß und Lithopon als mehr deckende und Baryt- oder Permanentweiß (Bd. **II**, 117) als weniger deckende, aber sehr reine weiße Farbe als Ersatz Verwendung. Auch Bleisulfat dient zuweilen als weiße Farbe. Das nach besonderen Verfahren gewonnene Tonerdehydrat (Bd. **I**, 294) dient als Transparentweiß für mancherlei Zwecke in der Drucktechnik. Es bildet das Substrat für die Farblacke; die lasierenden Farblacke werden auf reines Tonerdehydrat gefällt. Man streckt aber auch mit dem Mischweiß die Farben, stimmt die Tönungen mit ihm ab und verbessert mit ihm die Verdruckbarkeit schwer zu verarbeitender Druckfarben, wie z. B. Zinnober, Ultramarin, Ocker u. s. w. Satinweiß und Magnesiaweiß finden als Hilfsmaterial, nicht als Farben Verwendung.

An roten Farben ist zunächst der echte (künstliche, nicht der natürliche) Zinnober zu erwähnen; als eine der stärksten Deckfarben ist er besonders geschätzt; neben ihm sind Mennige und Englischrot vorwiegend als Zumischfarben im Gebrauch. Mennige wird besonders da den Farben zugesetzt, wo man ihnen ein höheres Deckvermögen und eine verstärkte Trockenkraft erteilen will. Die Mennige dient auch in der Art als Trockenmittel, daß man Leinöl mit ihr verkocht und auf diese Weise ein Trockenöl oder einen Trockenfirnis gewinnt. Auch das Englischrot, eine Eisenverbindung, ist sehr deckfähig.

Die gelbe Tönung vertritt in erster Linie das sehr viel verwendete Chromgelb (Bd. **III**, 389), welches eine große Anzahl von Abstufungen, die vom grünstichigen Hellgelb bis zum tiefroten Orange reichen, herzustellen gestattet, wobei die Art und die Mengenverhältnisse der Bestandteile bei der Fällung und verschiedene Hilfszusätze maßgeblich sind. Das Chromgelb ist wichtig als erstgedruckte Farbe beim Drei- und Vierfarbendruck und kann mehr oder minder deckend und lasierend hergestellt werden. Es ist gegen schwefelhaltige Gase empfindlich; als widerstandsfähigen Ersatz verwendet man das Zinkgelb, ferner Neapelgelb und Cadmiumgelb (Bd. **III**, 739) für bestimmte Zwecke.

Eine der vielseitigst und meist verwendeten blauen Farben ist das Berlinerblau (Bd. **III**, 494) in seinen vielen verschiedenen Qualitäten (Milori-, Bronze-, Pariser-, Stahl- u. s. w. Blau), welches nicht nur für sich allein als blaue Farbe, sondern auch als Zusatz zum Schönen und Vertiefen von schwarzen Farben und zur Herstellung der sog. Chrom- und Seidengrüne verarbeitet wird. Es ist auch eine der bestdruckenden und -trocknenden Farben, dabei lackierbar und sehr lichtbeständig. Berlinerblau ist eigentlich eine Lasurfarbe und wirkt dünn verdruckt als solche; es ist aber von außerordentlicher Ausgiebigkeit und zeigt schon bei schwacher Konzentration die Eigenschaften einer kräftigen Deckfarbe. Im allgemeinen sehr beständig und widerstandsfähig, ist es gegen alkalische Einwirkungen außerordentlich empfindlich, so zwar, daß z. B. Seifenpackungen auf Papier, welches die Alkalität der Seife durchdringen läßt, nicht mit Berlinerblau gedruckt werden dürfen, da dieses sich braun verfärben würde.

Wegen seiner Lichtbeständigkeit und eigenartigen Tönung wird auch das Ultramarin vielfach verwendet, obgleich es wegen seines krystallinischen Zustandes sich besonders für Steindruck schwer verdrucken läßt und kein guter Trockner ist; Kobalt- und Coelinblau werden wenig angewendet, ersteres besonders für wertvollere Drucksachen.

Unter den grünen Farben nehmen die sog. Seiden- und Chromgrüne (Bd. III, 394) den ersten Rang ein, welche aus Berlinerblau und Chromgelb oder Zinkgelb zu den verschiedensten Tönungen zusammengesetzt werden; infolge ihres Bleigehalts sind manche dieser Sorten nicht sehr beständig, aber vortrefflich verdruckbar und trocknend. Als außerordentlich beständige und widerstandsfähige grüne Farben sind das Chromoxyd und Chromoxydhydrat (Bd. III, 420) für den Druck von Wertpapieren, Papiergeld u. dgl. von großer Wichtigkeit.

Von allen Druckfarben die meistverwendete ist der Ruß, der in seinen verschiedenen Qualitäten als Flammruß, Lampenruß, Gasruß zur Herstellung der ordinärsten Druckerschwärze bis zur allerfeinsten Kunstdruckillustrationsfarbe dient. Infolge seiner amorphen Beschaffenheit läßt sich der Ruß in allen graphischen Firnissen aufs beste und feinste verreiben und verarbeiten, und infolge seiner Unempfindlichkeit stellen wir mit ihm die in jeder Beziehung echtesten Druckfarben her. Die Erzeugung von Ruß für graphische Zwecke ist eine eigene Industrie geworden, die große Mengen ordinärer Ruße besonders in Deutschland, feinen Gasruß besonders in Nordamerika gewinnt. Über die Herstellung s. Kohlenstoff.

Neben den Rußen werden für Tiefdruck auch noch Schwärzen, Kupferdruckschwärzen, in verhältnismäßig geringfügiger Menge verwendet. Auch die Schwärzen verdanken die Färbung der Kohle; sie enthalten aber je nach dem Material, aus dem sie durch Glühen gewonnen wurden (Knochen, Holz, Elfenbein, Weintrester u. s. w.), mehr oder minder hohen Aschengehalt.

Alle Versuche, welche gemacht worden sind, den Ruß durch Eisen- und Manganverbindungen, durch Schwarzlacke oder durch organische schwarze Farbstoffe, Schwefelfarben u. dgl. zu ersetzen, sind fehlgeschlagen; in keinem Falle haben sich derartige Vorschriften bewährt.

Die organischen Farbstoffe werden in großen Mengen in Form von Körperfarben, als Farblacke (Bd. V, 78) und Pigmentfarbstoffe, in den graphischen Gewerben angewendet; wegen ihrer Feinkörnigkeit, die eine innige Verarbeitung mit den Bindemitteln gestattet, eignen sie sich für diese Zwecke ganz besonders gut. Hier können 2 Gruppen unterschieden werden:

C. Die natürlichen organischen Körperfarben aus tierischen oder pflanzlichen Farbstoffen kommen gegenwärtig kaum in Betracht; einzelne braunrote Farbtöne aus Rotholz: Florentinerlack, Wienerlack, Bronzerot sind die einzigen noch zu Druckfarben verarbeiteten Überbleibsel der früher in allen Tonabstufungen hergestellten Farblacke aus natürlichen Farbstoffen. Diese sind verdrängt durch

D. die künstlichen organischen Farbstoffe, welche in der ungeheuren Auswahl, die sie in Form von Farblacken in allen Farbtönen bilden, erst die Möglichkeit für die hohe Entwicklung der Drucktechniken gegeben haben und den Buntfarbendruck zu der heute erreichten Stufe der Vollkommenheit führten. Es handelt sich hier um das gewaltige Gebiet der Teerfarbstoffe, welche je nach ihren verschiedenen chemischen Eigenschaften in verschiedenartiger chemischer Behandlung auf Substrate und Fällstoffe niedergeschlagen und fixiert werden und auf diese Weise eine reiche Auswahl an Körperfarben bieten, welche je nach Wunsch und Bedarf als deckende und lasierende und in den verschiedensten Echtheitsgraden geboten werden können.

Einige der meistverwendeten Teerfarbstofflacke seien hier angeführt:

Rote Lacke: Geraniumlack (aus Eosin), Brillantlack (aus Ponceau), Krapplack (aus Alizarin), Litholrot-, Hansarot-, Helioechtrot-, Fanal-, Autolrotlacke u. s. w.

Orange und gelbe Lacke: Brillantorange-, Pigmentorange-, Litholechtorange-, Chinolingelb-, Naphtholgelb-, Pigmentchromgelb-, Hansagelb-, Litholechtgelb-, Indanthrengelb-, Echtlichtgelb-, Helioechtgelblacke.

Blaue Lacke. Alkaliblau-, Helioechtblau-, Methylenblau-, Indanthrenblaulacke, Indigo.

Grüne Lacke: Säuregrün-, Brillantgrünlacke.

Violette Lacke: Methylviolett-, Säureviolett-, Helioechtviolett-, Alizarinviolett-, Kresylviolettlacke.

Braune Lacke verschiedener Art.

Es sei hier nur noch zweier Eigenschaften der Teerfarbstoffe gedacht und der Anwendung, welche davon für das graphische Gewerbe gemacht wird.

Die Wasserlöslichkeit der Teerfarbstoffe gestattet, sie als Stempelfarben für Gummistempel und als Vervielfältigungsfarben zu verwenden. *Konz.* Lösungen von Methylviolett, Eosin, Wasserblau u. a. m., welche durch einen Zusatz von Dextrin zu einer firnisartig zähen Beschaffenheit als Druckfarbe eingedickt werden, dienen als Kopierdruckfarben und Vervielfältigungsfarben (s. d. S. 70, 75).

Farbstoffe, welche als Farbbasen darstellbar sind, geben mit Olein (Ölsäure) salzartige Verbindungen, welche eine Lösung darstellen. Wenn man solche Lösungen fertigen, aus kräftig deckenden Farben hergestellten Druckfarben in geringer Menge zusetzt und das Gemisch verdruckt, so beobachtet man die Wirkung der allmählich sich in der Papiermasse ausbreitenden Öllösung als einen Nebenton in den feineren Teilen und Ausläufern des Bildes, was den Eindruck hervorruft, als handle es sich um ein in 2 Farben gedrucktes Bild. Solche Farben heißen Doppeltonfarben (Dittochrom, Bichrom, Metachrom u. s. w.).

Arten der graphischen Farben. In nachfolgender Zusammenstellung sollen die verschiedenen Bezeichnungen und Sorten der graphischen Farben angeführt werden:

Abplättfarben sind eine neuere Spezialität. Sie dienen dazu, den Druck, der ein Stickmuster oder ähnliche Vorlagen für weibliche Handarbeiten darstellt, oder Geschäftsmarken auf den Stoff zu übertragen. Man erreicht diesen Zweck auf zweierlei Weise. Entweder wird der Druck mit Farben ausgeführt, die erhebliche Mengen Harz enthalten und in ziemlich dicker Schicht auf dem Papier liegen; wenn man auf solchen Druck den Stoff legt und mit dem heißen Bügeleisen darüber fährt, so wird das Harz erweicht und überträgt den Druck auf den Stoff. Oder man verarbeitet in die Druckfarben Teerfarbstoffe, welche Neigung zum Sublimieren haben, sich also in der Hitze verflüchtigen und deshalb durch das heiße Bügeleisen auf den aufliegenden Stoff übertragen werden (LÖVINSOHN, *D. R. P.* 203 953).

Abziehfarben bilden eine neuerdings in Aufnahme gekommene Spezialität, welche zur Herstellung von Durchschreibebüchern für geschäftliche Zwecke verwendet wird. Man bedruckt stark durchscheinendes Papier mit einer besonders hergestellten klebrigen und sehr ausgiebigen Farbe auf der Rückseite, legt einen zweiten Bogen auf den frischen Druck und behandelt einen so fertiggestellten Stapel unter einer hydraulischen Presse. Der frische Druck zieht dann auf das unbedruckte Blatt ab, und man erhält auf diese Weise Formularbücher, deren einzelne Kolumnen und Vordrucke genau aufeinanderliegend passen, ohne umständliche und mühselige Buchbinderarbeit.

Abziehbilderfarben sind schnelltrocknend präparierte Buch- oder Steindruckfarben.

Akzidenzfarben nennt der Buchdrucker im allgemeinen bunte und schwarze Buchdruckfarben von mittlerer Qualität, welche er für „Akzidenzen", d. h. Gelegenheitsdrucksachen — Formulare, Rechnungen, Briefköpfe, Firmenaufdrucke, amtliche Veröffentlichungen u. s. w. — verwendet.

Ätzgrundfarben, wie sie die Kupfer- und Steindrucker verwenden, sind ein Gemisch von Harz, Asphalt, Pech, Ruß u. s. w. und trocknendem Öl, in einem flüchtigen Lösungsmittel gelöst. Sie dienen dazu, beim Gravieren und Ätzen des Steines diejenigen Stellen als säurefester harter Überzug abzudecken, welche nicht geätzt, also nicht von der Säure berührt werden sollen.

Autographische Farbe ist Steindruckfarbe, wie sie später eingehender behandelt ist.

Autographische Tinte ist eine fette, Seife und Ruß enthaltende tintenartige Flüssigkeit, welche als wässerige Emulsion in den Handel kommt und das Schreiben mit der Stahlfeder gestattet. Schreibt man mit dieser Tinte auf hartgeleimtes Papier, so kann man die Schrift auf den lithographischen Stein übertragen (umdrucken) und nach entsprechender Behandlung auf dem Wege des Steindrucks beliebig oft vervielfältigen. In fester Form, in welcher es durch Anreiben mit Wasser erst gebrauchsfähig gemacht werden muß, tritt das Präparat als autographische oder lithographische Tusche auf.

Blechdruckfarben gehören zu den für den Flachdruck bestimmten graphischen Farben. Sie müssen bei der Anreibung dazu geeignet gemacht werden, von Gummi gedruckt werden zu können und auf Blech aufzutrocknen. Der Blechdruck geschieht auf indirektem Wege vom Stein. Das auf dem Stein eingefärbte Bild wird zunächst auf ein Gummituch übertragen, welches um einen Zylinder gespannt ist; das Gummituch überträgt dann das Bild auf das Blech. Da nun das Blech keinerlei Aufsaugefähigkeit für die Farbe besitzt, wie es beim Papier der Fall ist, so muß die Farbe auf der Druckfläche auftrocknen und kann nicht in sie eindringen. Die Farbe muß also aus reinen trocknenden Bindemitteln, also Leinöl, Lack, Trockenmitteln, bestehen, welche das Haften und Trocknen auf der glatten Blechfläche

befördern. In ähnlicher Weise müssen Farben zubereitet werden, die auf Celluloid, Glas, Leder, Pergament und ähnliche nichtsaugende Stoffe verdruckt werden sollen.

Bronzedruckfarben sollen die Umständlichkeiten vermeiden, welche beim Pudern mit sog. Unterdruckfarbe vorgedruckter Zeichnungen oder Schriften mit Bronzepulver entstehen; es sollen die 2 Arbeitsgänge, welche im Vordruck der Unterdruckfarbe und dem Bepudern dieses Vordrucks mit Bronzestaub bestehen. zu einem Druckvorgang vereinigt werden. Man hat Bronzedruckfarben für Buchdruck und für Steindruck hergestellt, welche allerdings meistens eine mehr oder minder mangelhafte Verdruckbarkeit zeigen und niemals die volle Wirkung der gepuderten Bronze bieten können. Denn da das Bronzepulver in der angeriebenen Farbe in deren Bindemittel, also in Fett- oder Lackmasse, eingebettet ist und darin auftrocknet, so muß naturgemäß der Metallglanz verlorengehen, und an seine Stelle tritt ein Fettglanz. Oft ist auch das Haftvermögen der Farbe auf dem Papier nicht befriedigend. Es ist sehr schwierig, das schwere Metallpulver mit dem spezifisch leichten Bindemittel zu einer homogenen, nicht trennbaren Masse zu vereinigen. Man hat auch versucht, das Bronzepulver und den Firnis getrennt in die Hand des Druckers zu geben und damit ein etwas verbessertes Aussehen der metallischen Flächen des fertigen Druckes erreicht. Aber der Effekt der gepuderten Bronze ist naturgemäß doch nicht erzielt. Nur auf gestrichenem Papier ist die druckfertige Bronze mit einigem Erfolg verdruckbar.

Buchbinderfarben sind stark deckende, schnell trocknende und auf glattem, wenig saugendem Grund, Kaliko, Leder, Stoffen u. s. w., gut haftende Farben, welche von den Buchbindern zum Dekorieren der Bucheinbände verwendet werden. Die Farben müssen also sehr widerstandsfähig und besonders auch lichtbeständig sein. Sie werden nach Art der Buchdruckfarben verdruckt, aber mit bedeutend stärkerer Pressung, weil der Druck der Buchbinder meistens auch eine Prägung ist. Die Drucktypen bestehen daher auch nicht aus Letternmetall, sondern aus Messing oder Eisen Als Buchbinderfarben werden nur kräftig deckende Farben verwendet, die auch Beständigkeit der Erhitzung gegenüber, welche der Buchbinder beim Prägen oft anwendet, besitzen. Der Buchbinder benutzt auch noch die sog. Buchschnittfarben, welche in wässerigen Bindemitteln aufgeschlämmte Körperfarben oder auch gelöste Farbstoffe darstellen.

Buchdruckfarben werden in den graphischen Gewerben der Menge nach am meisten verarbeitet; sie sind für den Hochdruck bestimmt, und ihre Zubereitung für die verschiedenen Zwecke des Hochdrucks ist außerordentlich vielseitig. Die anspruchsvollste Druckart des Hoch- bzw. Buchdrucks ist der Illustrationsdruck und von diesem wieder der Druck von Autotypieklischees, also auf photomechanischem Wege gewonnenen Druckformen. Die feinen und zarten Abstufungen der Zeichnungen erfordern ein ganz besonders glattes und aufnahmefähiges Papier, und diesem muß die Farbe in Stärke, Zähigkeit und Tiefe angepaßt sein. Allerfeinste Ruße, sorgfältigst zusammengesetzte und aus bestem Material bestehende Firnisse und sonstige Zusätze (Indigo, Berlinerblau, organische fettlösliche Farbbasen, Lacke) sowie ein die vollkommenste homogene Verarbeitung der Bestandteile gewährleistendes Herstellungsverfahren sind die Voraussetzungen für die Gewinnung feinster Illustrationsfarben. Die allerfeinsten Sorten führen die Bezeichnung Prachtdruckfarben.

In zweiter Linie stehen die schon erwähnten Akzidenzfarben, welche oft auf guten, d. h. glatten und stark geleimten Papieren für wertvollere Drucksachen verwendet und daher auch aus gutem Material hergestellt werden. Die Qualität ihrer Bestandteile braucht aber nicht allerersten Grades zu sein, und auch das Herstellungsverfahren ist einfacher. Immerhin müssen auch diese Farben noch geeignet sein, besseren und feineren Illustrationsdruck (z. B. in Zeitschriften, Preislisten, Prospekten u. s. w.) zu liefern. Weiter gehört hierher der Druck von Briefköpfen, Formularen, Geschäftskarten, Kartonnagen, Zeitschriften.

Die nun folgenden Werkfarben sind vorwiegend für den Druck von Büchern bestimmt; Ruße und Bindemittelmaterial (Firnis) sind geringerwertig, das Herstellungsverfahren einfacher. Wichtig ist eine tiefe Schwärze und die Erzielung reinen und auf dem entsprechenden Papier schnell trocknenden Druckes. In dem Maße, wie die Rußqualitäten allmählich mit den Qualitäten der Farben zurückgehen, verringern sich auch die in ihnen enthaltenen Rußmengen. Es rührt dies einmal daher, daß die Ansprüche an Tiefe und Ausgiebigkeit der Farben sich vermindern; andererseits sind aber auch die Eigenschaften der Ruße hierbei von Einfluß. Je wertvoller ein Ruß ist, umso feinerkörnig, gewissermaßen krystallinischer ist er und umso reichlicher wird er vom Bindemittel aufgenommen. Bei tieferer Schwärze ist er weniger ausgiebig als mindere Sorten. Die ordinären Rußsorten, insbesondere die Flammruße, sind von amorpher Beschaffenheit; bei geringerer Schwärze in der Färbung sind sie aber ausgiebiger und lassen sich weniger reichlich mit dem Bindemittel mischen.

Die geringstwertigen Sorten der Buchdruckfarben sind die Zeitungsfarben, deren ungeheurer Massenverbrauch schon eine sehr billige Ware bedingt. Sie enthalten Kolophonium oder Cumaronharz, Paraffinöle und Flammruß. Bei Herstellung der Buchdruckfarben kommt nun nicht nur die Druckart und der Wert der Drucksache in Betracht, sondern es muß auch das in jedem Sonderfall vorliegende Druckverfahren (Hand-, Schnell-, Rotationspressen) berücksichtigt werden. Höhe der Auflage und Schnelligkeit des Ganges der Druckpresse sind für die Anfertigung der Farbe maßgebliche Faktoren. Der Zeitungs-Rotationsdruck liefert 45 000 Drucke und mehr in 1^h. Die Konsistenz der Buchdruckfarben schwankt zwischen einer ziemlich strengen, zügigen Steifheit, butterartigen Weichheit und mäßigen Dickflüssigkeit. Letztere Eigenschaft ist der Rotationsfarbe eigen, welche sich durch Pumpwerke befördern lassen muß.

Ein indirektes Buchdruckverfahren ist der Heurekadruck, bei welchem das Druckbild zunächst vom Satz auf ein Gummituch und von diesem auf das Papier übertragen wird; wir werden ein ähnliches Verfahren — beide sind aus dem Blechdruckverfahren hervorgegangen — später beim Steindruck kennenlernen. Die Heurekafarben sind fast ausschließlich zum Zeitungs- und Werkdruck bestimmt; es wird von ihnen eine besondere Ausgiebigkeit verlangt, weil das Gummituch von einer einmaligen Einfärbung 3 Abzüge liefern muß. Der Heurekadruck hat nur eine mäßige Verbreitung gefunden.

In England hat man neuerdings die Versuche, Buchdruckfarben mit wässerigen Bindemitteln, welche nach dem Verfahren von JEAN BERTÉ hergestellt sind, zu verdrucken, wieder aufgenommen.

Das Bindemittel dieser Farben ist aus Glycerin, Dextrin, Maismehlkleister, Zucker, Sirup u. s. w. zusammengesetzt; als Druckform dient eine Kautschukplatte, die auf Leinwand befestigt ist, die wiederum auf einer Metallplatte ruht. Angeblich soll man aber auch von metallischen Druckformen, weniger vorteilhaft allerdings von Autotypien, drucken können. Als Farbmaterial werden die üblichen Körperfarben verwendet, die man in dicken und in ganz dünn aufliegenden Schichten verdrucken kann, u. zw. als Deck- und Lasurfarben. Es ist nicht zu bestreiten, daß diese Drucke, meistens Illustrationen, Modebilder, Blumenstücke u. dgl., in ihrem matten Ton und abgestumpften Farbenwirkung den Eindruck der Aquarellmalerei hervorrufen und damit originell und in besonderer Weise in die Erscheinung treten. Die Nachteile dieser Farben bestehen in ihrer Empfindlichkeit gegen Wasser und in ihrem mangelnden Haftvermögen auf dem Papier, wenn der Druck in einigermaßen kräftiger Schicht aufgetragen ist. Sie haben dann Neigung abzublättern, wenn das Papier bewegt oder gar gefalzt wird.

Derartige Wasserfarben hat man schon in den Siebzigerjahren des vorigen Jahrhunderts in Deutschland versuchsweise hergestellt, und man kann den neuen englischen Versuchen wohl kaum ein besseres Ergebnis in Aussicht stellen, umsoweniger, als man mit Öldruckfarben den gleichen aquarellfarbenartigen Eindruck erzielen kann.

Doppeltonfarben. Diese schon erwähnten Farben haben den Zweck, den Eindruck zu erwecken, als sei die mit ihnen hergestellte Drucksache mit 2 Farben, nach Art der sog. Duplexautotypien (das sind farbige Autotypiedrucke auf einem andersfarbigen Tonunterdruck), gedruckt worden. Dieser Effekt wird dadurch erzielt,

daß man die Farbe mit einem Firnis anreibt, der einen fettlöslichen Farbstoff enthält, welcher von einer anderen Tönung ist, als die Körperfarbe sie zeigt. Die Farben dürfen nicht allzu konsistent und nicht schnelltrocknend angerieben sein, damit der im Firnis gelöste Farbstoff nach dem Verdrucken Zeit findet, in das die Rasterpunkte der mit einer Autotypie oder auch Strichzeichnung bedruckten Fläche umgebende Papier einzudringen und dieses leicht anzufärben. Auf diese Weise lassen sich sehr lebhafte Kontraste erzielen, die dem künstlerischen Ausdruck, welchen Duplexautotypien bieten können, oft nahe kommen. Manche Doppeltonfarben zeigen den Mangel, daß sie nicht nur nicht lichtbeständig sind, sondern auch die Eigenschaft haben, durch das Papier rückwärts durchzuschlagen oder auf darüberliegende Bogen abzuziehen, zu sublimieren; sie sind auch nicht lackierbar. Man stellt Doppeltonfarben meistens für Buchdruck her; für Steindruck und Lichtdruck eignen sie sich weniger.

Federfarben s. Steindruckfarben.

Glanzdruckfarben sind, wie ihre Benennung sagt, solche, welche mit einem hohen und leuchtenden Glanz auf dem Papier auftrocknen. Ein solcher Hochglanz wird durch Zusatz von Glanzlacken zum Firnis der Farbe erzielt; er kommt aber nur auf geeigneten, besonders harten, stark geleimten und satinierten Papieren, am besten auf sog. Pergamyn, zur Geltung. Weiche saugende Papiere nehmen den Glanzfirnis so weit in sich auf, daß er nicht wirkt. Glanzfarben werden im Buchdruck und Steindruck verarbeitet.

Gravurfarben s. Steindruckfarben. Heurekafarben s. Buchdruckfarben.

Keramische Farben dienen zum Dekorieren von Porzellan, Steingut u. dgl. Die betreffende Zeichnung wird auf Abziehbilderpapier gedruckt und von diesem auf den Scherben übertragen und sodann eingebrannt. Es handelt sich also um feuerbeständige Farben (s. Bd. **IV**, 815). Sie werden entweder vermittels Steindrucks auf das Abziehbilderpapier verdruckt oder auf einen vorgedruckten klebenden Firnis aufgepudert, wenn eine sehr starke Farbengebung erzielt werden soll. Es ist ein wichtiges Erfordernis, daß der zum Anreiben verwendete Firnis besonders rein und aschenfrei sei. Die verwendeten Farben sind die gleichen, welche auch der Porzellanmalerei dienen.

Klatschfarben nennt der Steindrucker nicht ätzbeständige, wenig ausgiebige und nicht trocknende, leicht abwischbare, angeriebene Hilfsfarben, welche bei der Zurichtung der Steine für Mehrfarbendrucke gebraucht werden, um auf den einzelnen Steinen die jedesmal in Betracht kommende Farbe in der Zeichnung festzulegen, indem nur der Teil der Zeichnung, welcher von dem Stein gedruckt werden soll, ätzfest abgedeckt wird. Sie enthalten gelöste oder ungelöste Farbsorten in wässerigen oder fetten, schlecht trocknenden Bindemitteln. Für einen vielfarbigen Steindruck werden so viel Steine erforderlich, wie Farben verdruckt werden.

Kopierdruckfarben dienen dem Zwecke, Drucksachen, z. B. Rundschreiben, Kostenanschläge, Formulare, Rechnungen u. s. w. anzufertigen, welche selbst nach längerer Zeit noch in der im kaufmännischen Betriebe üblichen Weise kopiert, d. h. auf feuchtes Seidenpapier übertragen werden können. Sowohl der Farbstoff als auch sein Bindemittel muß also wasserlöslich sein. Kopierdruckfarben lassen sich nur für Buchdruck herstellen. Man verwendet wasserlösliche Teerfarbstoffe, die in einem klebstoffartigen Bindemittel (wässerige Lösungen von Gummi, Dextrin, Zucker) angerieben werden, welches die nötige Zähigkeit besitzt, auf dem Papier zwar trocknet, aber sonst selbst bei jahrelangem Aufbewahren an der Luft sich nicht verändert und verschiedene Zusammensetzung haben kann. Es handelt sich dabei also um Farbstofflösungen in verdruckbarem Zustande. Auch hier ist die Verwendung stark geleimter Papiere notwendig.

Kupferdruckfarben. Das älteste und auch heute noch immer vornehmste Verfahren des Kupferstiches, Stahlstiches u. s. w. erfordert Farben, welche mit einem

hohen Gehalt an färbendem Material sehr streng in sehr dünnen Firnissen aufs allerfeinste angerieben sind. Kupferdruckfarben werden nicht gebrauchsfertig abgegeben; der Kupferdrucker bezieht sie trocken oder streng in Teig angerieben und verdünnt sie sich selbst. Die für diese Farben verwendeten Firnisse werden in besonderer Weise hergestellt und heißen gebrannte Firnisse. Es ist zu beachten, daß für Kupferdruck keine Farben verwendet werden dürfen, welche Schwefel in Sulfidform enthalten, z. B. Ultramarin, Zinnober, da diese die Kupferplatte angreifen würden. Diese Vorsicht muß auch im Buchdruck beobachtet werden, wenn es sich um den Druck von kupfernen Klischees handelt. Es lassen sich die Schwärzen (Rebschwarz, Elfenbeinschwarz, Pariserschwarz), wenn sie genügend fein pulverisiert und durch Sieben von gröberen Anteilen befreit sind, gut für Kupferdruckfarben verarbeiten, u. zw. nur für diese, während für andere Arbeiten der graphischen Farben Schwärzen unverwendbar sind. Die Kupferdruckfarben werden mit einem Tampon in die Zeichnung der Platte eingerieben, die auf der Oberfläche der Platte haften bleibende Farbe wird mit Stofflappen und schließlich mit dem Handballen entfernt, so daß die Plattenfläche vollkommen blank und sauber erscheint und das Papier nicht verschmutzt. Auf die Platte wird dann das Papier gelegt und beide zusammen durch die Walzen gezogen, wobei die Farbe aus den gravierten oder geätzten Vertiefungen herausgeholt wird. Der Unterschied in den tieferen Schatten und lichteren Stellen der Zeichnung wird durch mehr oder minder tiefe und breite Ätzung oder Gravüre erzielt. Die Dünnflüssigkeit des Firnisses bewirkt dann, daß die Farbe schnell in das meist weiche und saugkräftige Druckpapier eindringt und sofort trocknet. Die Farben für den Kupferstich- und Stahlstichdruck sind immer Ölfarben. Anders verhält es sich mit den

Kupfertiefdruckfarben; diese modernsten Erzeugnisse der graphischen Farbenfabrikation werden als Öl- und Wasserfarben gebraucht. Bei diesem Druckverfahren handelt es sich um einen für große Auflagen bestimmten Druckvorgang, bei dem das Charakteristische die Wirkung des Rakelmessers ist, welches über die eingefärbte Druckfläche in seitlich hin- und hergehender Bewegung geführt wird und so dicht anliegt, daß es vermöge seiner Elastizität die Farbe aufs vollkommenste sauber abstreicht. Das Bild und der Text auf den Tiefdruckplatten sind immer auf photochemigraphischem Wege, also durch Ätzung, aufgebracht; diese Tiefdruckplatten können flach oder zylindrisch (Rotationsdruck) sein; der Druck geschieht auf einzelne Bogen oder auf unendliche Papierbahnen. Für die Farben sind nur die feinstkörnigen, weichsten, möglichst amorphen Farbmaterialien brauchbar, und das Bindemittel muß mit Wasser bzw. bei Ölfarben mit einem dünnflüssigen und leichtflüchtigen Lösungsmittel verdünnt werden, um ein genügend schnelles Trocknen der Drucke zu ermöglichen. Die Wasserfarben haben den Nachteil, daß sie auf dem Papier nicht immer fest haften und sich auch, wenn sie feucht werden, auswischen lassen; vielfach versuchte temperaartige Emulsionen haben bisher noch kein befriedigendes Ergebnis gezeigt. Die Verdünnung der Ölfarben geschieht mit Benzol, Xylol oder ähnlichen schnellflüchtigen Lösungsmitteln, die aber den Nachteil der Feuergefährlichkeit besitzen und beim Verdunsten die Drucker belästigen. Die Verwendung von Schwärzen, wie bei den alten Kupferdruckfarben, ist für Kupfertiefdruckfarben völlig ausgeschlossen. Die Kupfertiefdruckrotationspresse liefert bis 14000 Drucke in der Stunde.

Lichtdruckfarben ähneln in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften vollkommen den später zu behandelnden Steindruckfarben, nur daß sie noch etwas strenger und farbreicher angerieben sind. Diese Farben werden, wie schon erwähnt, von einer weichen, auf photochemischem Wege hergestellten Leimform verdruckt, dürfen also nicht zähe sein und müssen, da die Leimform immer feucht gehalten werden muß, gegen das Wischwasser unempfindlich sein. Auch sie werden in sehr farbreicher, strenger Beschaffenheit geliefert und vom Drucker erst gebrauchsfertig gemacht.

Mattfarben werden für Buch-, Stein- und Lichtdruck angefertigt. Die große Verbreitung, welche der Kupfertiefdruck gewonnen hat, hat der großen Masse der Leser zum Bewußtsein gebracht, wieviel schöner und vornehmer der Eindruck ist, den eine stumpfe und matte Illustration macht, gegenüber dem blendenden Glanz, den man bisher an den Abbildungen in illustrierten Blättern und Büchern liebte und durch glänzend satinierte Papiere noch unterstützte. Besonders bei künstlicher Beleuchtung wird die Betrachtung eines einigermaßen größeren Bildes vollkommen unmöglich infolge des reflektierten Glanzlichtes. Die Mattfarben bedeuten besonders für den Illustrationsdruck eine erhebliche Verbesserung. Das matte Aussehen wird durch entsprechende Auswahl der verwendeten Farben und nicht glänzend auftrocknender Firnisse bewirkt. Auch hat man mattmachende Zusatzpasten (Matolin) hergestellt. Die Farben sind nicht leicht verdruckbar und erfordern ein eigenes Papier.

Normalfarben ist eine unglücklich, weil unrichtig gewählte Bezeichnung für Farben, welche dem Drei- oder Vierfarbendruck dienen. Es müssen für diesen Zweck Farben ausgesucht werden, welche beim Zusammendruck die richtigen, dem Original entsprechenden Tönungen liefern und genügend Lasur besitzen, um reine Mischfarben zu ergeben; alle drei, übereinander gedruckt, sollen ein tiefes Schwarz zeigen. Schon der Umstand, daß für die Wiedergabe verschiedener Originale jedesmal die einzelnen Farben besonders abgestimmt werden müssen, um beim Zusammenwirken die gewünschten Farbentöne, z. B. ein Wasserblau oder Laubgrün, Himmelblau, zu erzielen, beweist, daß von irgend welcher „normalen" Beschaffenheit dieser Farben keine Rede sein kann, und es ist auch nicht möglich, bestimmte, aufeinander abgestimmte Reihen aus drei oder vier Farben zusammenzustellen, welche ohne weiteres für jedes wiederzugebende Original brauchbar wären.

Die Bezeichnung ist umso mehr irreführend, als die Deutsche Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren auf Grund der Echtheitseigenschaften der Farben eine „Normalfarbenskala" aufgestellt hat, die auch bis zu einem gewissen Grade für die graphischen Gewerbe als maßgeblich angesehen werden kann. Weiter hat auch der NORMENAUSSCHUSS FÜR DAS GRAPHISCHE GEWERBE aus der Farbenlehre von WILHELM OSTWALD die Normung und Bestimmung der Farben im physikalisch-optischen Sinne anerkannt, so daß also auch hier von „Normalfarben" gesprochen wird. Die Begriffsverwirrung wird damit so groß, daß man für die für den Drei und Vierfarbendruck aufeinander abgestimmten Farbenserien die unberechtigte Bezeichnung: Normalfarben aufgeben sollte.

Offsetfarben s. Steindruckfarben.

Plakatfarben sind besonders billig angefertigte, dabei aber möglichst beständige und leuchtende Druckfarben für Buch- und Steindruck, welche zum Druck von Plakaten, Anschlagzetteln, Reklamen dienen und oft in Wind und Wetter oder in brennendem Sonnenschein längere Zeit haltbar sein sollen. Wasser- und Lichtbeständigkeit sind also erforderliche Eigenschaften.

Prägedruckfarben sind entweder gewöhnliche Buchdruckfarben, welche von einem Druckstock verdruckt werden, der gleichzeitig den als Druckgrund verwendeten Pappkarton mit einer reliefartigen Prägung versieht, welche gewöhnlich ungefärbt erscheint, während der Grund farbig bedruckt ist; oder es sind sehr schnell und hart trocknende Glanzfarben (welche viel Glanzlack enthalten). Letztere werden von einer tief gravierten Platte nach Art des Tiefdrucks (Kupferdrucks) auf einer Presse besonderer Bauart verdruckt und lassen die Druckschrift als erhaben und hochglänzend auf dem Papier aufliegend erscheinen. Besonders für Briefköpfe wird diese Druckart bevorzugt. Dieses Druckverfahren wird neuerdings in der Weise nachgeahmt, daß man irgend eine bunte Buchdruckfarbe auf Papier druckt und dann mit einem Harzgemisch einpudert; oder man kann auch ein gefärbtes Harzgemisch auf einen farblosen Firnisunterdruck pudern. Das in dieser Weise vorbereitete Papier wird dann in einer für diesen Zweck gebauten Maschine über eine darin befindliche erhitzte Metallplatte gezogen, wodurch das Harzgemisch in Form reliefartig erhabener Schrift auf das Papier aufgeschmolzen wird.

Scheckfarben dienen zum Druck eines Untergrundes auf Wechseln, Quittungen, Sparkassenbüchern u. s. w., der in bestimmter Weise empfindlich sein soll, um Fälschungen der auf dem Untergrund befindlichen Schriftzüge vorzubeugen. Man verwendet zu diesem Zwecke säure- oder alkaliempfindliche anorganische oder organische Farben und Farbstoffe, welche in fertige Buchdruckfarben eingerieben werden. Beim Behandeln solcher Drucke mit Radierwasser, Chlorwasser, Eau de Javelle u. s. w. findet Farbumschlag, Ausbleichung oder Auslaufen statt. Für Stein- und Offsetdruck sind diese Farben ihrer Wasserempfindlichkeit wegen nur in beschränktem Umfange brauchbar.

Spritzfarben werden für das in neuerer Zeit für manche dekorative Arbeiten eingeführte Spritzverfahren verwendet. Dieses Verfahren wird in der Weise ausgeübt, daß man sehr dünnflüssige, wässerige oder harz- oder ölhaltige, mit flüchtigen Lösungsmitteln verdünnte Farbengemische aus Körperfarben oder auch Farblösungen vermittels gepreßter Luft, verdichteten Wasserstoffs oder Kohlendioxyds durch einen Luft- und Farbgebung regulierenden Apparat (Luftpinsel, Aerograph) auf den zu dekorierenden Gegenstand spritzt. Man kann auf diese Weise schnell sowohl gedeckte Flächen als auch, z. B. durch eine Schablone, bestimmte Zeichnungen oder Ornamente, oder auch aus freier Hand zarte Töne und Schatten erzeugen und benutzt das Verfahren zum Dekorieren von Luxuspapierwaren, Kartonnagen, Blech- und Holzemballagen, Wachstuch u. s. w.

Spritfarben (auch Gummidruckfarben genannt, welche Bezeichnung aber eine Verwechslung mit den Offsetfarben zuläßt) sind hervorgegangen aus dem Bestreben, für die Industrie der Hüllpapiere, Düten und ähnliches, nicht für die Dauer bestimmtes Verpackungsmaterial Farben zu schaffen, welche unmittelbar nach dem Druck trocknen und so z. B. gestatten, auf einer Maschine in einem Arbeitsgange von der unendlichen Papierrolle das Papier zu bedrucken, zu beschneiden und zu fertigen Düten zu kleben. Zu diesem Zwecke stellt man Lösungen von bestimmten Teerfarbstoffen in Spiritus her, denen man gewisse Zusätze macht, welche den getrockneten Druck gegen die Einwirkung von Wasser und Feuchtigkeit überhaupt unempfindlich machen. Die nach Art der Gummistempel hergestellten Druckformen sind auf rotierenden Walzen angebracht.

Steindruckfarben, Lithographiefarben, sind nächst den Buchdruckfarben die in den graphischen Gewerben am meisten verwendeten Farben. Ihre hervortretendste Eigenschaft ist ein gewisser Grad von Zähigkeit, der sie befähigt, an den entsprechend beschaffenen Stellen des Steines haften zu bleiben und sich von da auf das Papier übertragen zu lassen. Die Konsistenz dieser Farben schwankt je nach der Druckmanier, welche in Betracht kommt. Der Druck in Kreidemanier erfordert die strengsten Farben; die Federfarben besitzen die allgemeine Durchschnittskonsistenz der Steindruckfarben, und die zum Druck vom tiefgeätzten Stein bestimmten Gravierfarben sind am wenigsten konsistent. Die Steindruckfarben werden im allgemeinen nicht gebrauchsfertig abgegeben, wie das bei Buchdruckfarben meist der Fall ist. Der Steindrucker verdünnt sich seine Farben mit lithographischen Firnissen selbst und nimmt bei dieser Zubereitung Rücksicht auf die Art des Druckes, ob es sich z. B. um feine Zeichnungen oder gedeckte Flächen handelt, auf das zu verwendende Papier, ferner auf Schnelligkeit des Druckes, Temperatur im Druckraum und andere Nebenumstände. Da die lithographischen Steine beim Druck immer stark gefeuchtet werden müssen, so kann der Steindrucker keine Farbe gebrauchen, welche wasserempfindlich ist, sich löst und die Steine an den nicht zu druckenden Stellen färbt. Die Farbe darf also nicht tonen, nicht „ins Wasser gehen". Für Steindruckfarben werden ausschließlich lithographische Firnisse zum Anreiben verwendet; alle harzigen und mineralischen Öle und Fette sind als Zusätze zu vermeiden, da sie die Sauberkeit des Druckes beeinträchtigen würden. Auch beim Steindruck werden Hand- und Schnellpressendruck unterschieden, und es gibt auch einen

Rotationssteindruck auf endlosen Papierbahnen, welcher besonders für die Herstellung von Tapeten in Öldruck Verwendung findet.

An die Stelle des Steines sind als Druckform in neuerer Zeit auch Zink und Aluminium (Algraphie) getreten, welche, in Form von auf besondere Weise präparierten Platten in ebener Fläche oder um einen rotierenden Zylinder gelegt, einen für viele Zwecke vollkommen ausreichenden Ersatz für den lithographischen Stein bilden. Die Farben sind die gleichen wie für Steindruck. Der große Vorteil dieses Metallflachdruckes liegt darin, daß die leichten und weniger kostspieligen Metallplatten bequemer und gefahrloser verwendet und aufbewahrt werden können als die schweren und teuren lithographischen Steine.

Ganz abweichende Herstellung der Farben verlangt aber eine neue Abart des Flachdrucks: der Offsetdruck, welcher ein indirektes Druckverfahren darstellt und in der schon beim Blechdruck geschilderten Weise so ausgeführt wird, daß die auf eine Zinkplatte aufgetragene Zeichnung eingefärbt und das Bild auf ein über einen Zylinder gespanntes Gummituch übertragen wird; das Gummituch dient nun als Druckform und gibt das Bild an das Papier ab. Die Offsetfarben müssen, da das Gummituch die Farbe nicht vollständig an das Papier abgibt, von größter Ausgiebigkeit und äußerst geschmeidig sein; sie unterscheiden sich durch die Art ihrer Anreibung wesentlich von den sonst üblichen Steindruckfarben.

Stempelfarben dienen für die verschiedensten Zwecke der Abstempelung und sind entweder Wasserfarben oder Ölfarben; es richtet sich dies nach der Art der verwendeten Stempel. Für Gummistempel soll man nur Wasserfarben oder Lösungen in Glycerin anwenden, weil Ölfarben die Gummimasse bald durch Auflösung weich und dadurch die Stempelung unsauber machen. Metallstempel erfordern Ölfarben, u. zw. verwendet man meist dünnflüssige nichttrocknende Öle, auch Ölsäure, weil trocknende Öle die Stempelkissen bald hart und unbrauchbar machen würden. Wenn es sich um Entwertungsstempel handelt, so soll der Farbstoff beständig sein und die Farbe in das Papier möglichst eindringen bzw. es durchdringen. Man verwendet dann z. B. Ruß in Verwendung mit einem öllöslichen Farbstoff. Für Wasserfarben geben Lösungen von Teerfarbstoffen in Glycerin in Mischung mit Gummi arabicum und ähnlichen geeigneten Bindemitteln das allgemein verwendete Material.

Teigfarben sind besonders strenge in langsam trocknendem Firnis farbreich angerieben. Für den Gebrauch müssen sie durch Zusatz entsprechender Firnisse als Buch- oder Steindruckfarben erst druckfertig gemacht werden. Sie dienen hauptsächlich für die Zwecke der Ausfuhr in tropische Länder, wo sie infolge der Zusammensetzung ihres Firnisses sich weich und geschmeidig erhalten und nicht eindicken.

Telegraphenapparate (Morse, Hughes) werden mit Farben betrieben, die in ihrer Zusammensetzung denen der Stempelfarben sehr ähnlich sind.

Tiefdruckfarben s. Kupferdruckfarben.

Tondruckfarben sind mit deckendem oder lasierendem Weiß stark aufgehellt. Sie liefern reine oder gebrochene Farbtöne und werden als farbiger Untergrund für Text oder Bilderdruck zuerst auf das Papier verdruckt, entweder als gedeckte Fläche oder als gemusterte Zeichnung, z. B. bei Wertpapieren, Aktien, Wechseln u. s. w.

Umdruckfarben. Der Steindrucker druckt nur dann von der Originallithographie, wenn es sich um eine kleine Auflage eines nicht wiederkehrenden Auftrags handelt (Visitkarten, Briefköpfe u. dgl.). Kommt eine größere Auflage in Betracht, so macht er von dem Originalstein eine Anzahl Abzüge mit einer fetten, zähen, nicht trocknenden Farbe auf besonders präpariertes Umdruckpapier und zieht solche Umdrucke zu so vielen Malen, wie es die Steinfläche zuläßt, auf einen großen Stein ab. Die beschriebene Farbe dient also als Ätzgrund; sie haftet auf dem Stein, nachdem das Papier durch Abwaschen mit lauwarmem Wasser entfernt ist. In der

üblichen Weise wird dann der Stein druckfertig gemacht. Auf diese Weise können von einer Originalzeichnung durch Umdruck in beliebiger Zahl auf einen anderen Stein in einem Druckgang eine größere Anzahl absolut genau übereinstimmender Abdrücke gewonnen werden. Die Umdruckfarben enthalten Seife und Zusätze von nichttrocknenden Fetten.

Unterdruckfarben für Buch- und Steindruck haben die Bestimmung, Metallstaub, die sog. Bronzen, Aluminiumpulver, Blattmetall (Bronzen — auch echtes Blattgold und Blattsilber z. B. für Buchschnitte) u. s. w. auf dem Papier festzuhalten, wenn Drucksachen mit goldig oder silberartig metallisch erscheinenden Lettern oder Ornamenten ausgeführt werden sollen. Diese Farben müssen eine gewisse Klebrigkeit aufweisen und hart trocknen, damit die Metallpulver fest auf dem Papier haften bleiben; sie dürfen keinerlei saure Eigenschaften haben und keine Sulfide enthalten, welche die Bronzen (Kupferlegierungen) verändern würden. Man gibt ihnen meist Zusätze von Wachs, Harz und Lacken. Man verwendet auch Unterdruckfarben für Wollstaub, Glimmer, Glaspulver und andere zum Dekorieren von Drucksachen übliche Materialien. Ebenso wird für die sog. Goldmundstücke und Korkmundstücke der Zigaretten eine solche Unterdruckfarbe benutzt. Die Verarbeitung der Pulverbronzen erfolgt sofort nach dem Vordruck der Unterdruckfarbe, u. zw. meist in geschlossenen kastenartigen Apparaten, seltener von Hand durch Arbeiterinnen, da die Arbeit sehr gesundheitsschädlich ist. Auch die jetzt viel verwendeten sog. Metallpapiere werden mit derartigen Unterdruckfarben hergestellt.

Vervielfältigungsfarben gibt es so zahlreich, wie es die diesem Zwecke dienenden Verfahren sind. Die Hektographenfarbe, welche von einer Gelatineschicht verdruckt wird, die, einmal eingefärbt, zahlreiche Abzüge liefert, ist als eine besonders ausgiebige Kopierdruckfarbe anzusehen; das Gegenteil, eine dünnflüssige und verdünnte Kopierdruckfarbe, stellt die Roneofarbe dar, für deren Verarbeitung ein gesetzlich geschütztes Verfahren mit eigenem Apparat dient. In beiden Fällen handelt es sich um Farbstofflösungen in Glycerin mit Verdickungsmitteln. Mimeographen- und Cyclostylefarben sind mit Teerfarbstoffen oder anorganischen Farben angefärbte, mehr oder minder konsistente Fette, welche zuweilen auch noch mineralische Bestandteile enthalten. Die Zusammensetzung der für die verschiedenen Verfahren geeigneten Farben ist außerordentlich vielseitig. Schreibmaschinenbänderfarben wurden früher zum Teil als Wasserfarben mit Glycerin hergestellt, sind aber jetzt wohl ausschließlich Fettfarben, welche mit wasserlöslichen Teerfarbstoffen innig verarbeitet und gewissermaßen übersättigt sind. Die Schreibmaschinenbänderfarben sind entweder kopierfähig, d. h. sie ergeben kopierbare Schrift, oder sie sind nicht kopierfähig und heißen dann Rekordfarben. Für Aktenschriften sind nur Rekordfarben, welche sich als licht-, luft- und säurebeständig erwiesen haben, zu verwenden. Es werden auch Bänder hergestellt, welche mit lithographischer Umdruckfarbe imprägniert sind und deren Schrift direkt auf den lithographischen Stein umgedruckt werden kann. Die Farben werden in flüssiger Form durch Eintauchen oder Aufwalzen auf die Bänder aufgebracht und müssen dauernd, ohne zu trocknen, haltbar bleiben. Die Farben der Durchschreibpapiere oder Kopierpapiere, Carbonpapiere, sind den Bänderfarben ähnlich zusammengesetzt; es kommen hier also auch Farblacke, Berlinerblau, Ruß, fettlöslicher Farbstoff u. s. w. zur Verwendung, welche mit einem nichttrocknenden, aber auch nicht leicht verwischbaren Bindemittel auf das Papier aufgebracht werden. Ähnliche Verfahren sind das Margo-Durchschreibverfahren u. v. a.

Waschechte Buchdruckfarben sind schwarze Buchdruckfarben, mit einem wässerigen Bindemittel angerieben, welches entweder Silbernitrat oder ein Gemisch von Anilinchlorhydrat und Kupfersulfat gelöst enthält. Diese Metallfarben fixieren sich auf der Faser, auf der sie zunächst trocken werden müssen, bevor man sie der Wäsche unterwirft. Die Behandlung mit Seife und Wasser befördert dann die Entwicklung

des Druckes auf dem Stoff (Wolle, Baumwolle, Leinen u. s. w.) zusammen mit Licht und Luft. Andere als schwarze, direkt verdruckbare, waschechte graphische Farben, die keiner weiteren Behandlung bedürfen, gibt es nicht. Buntfarbige, waschechte Drucke können nur nach dem Textildruckverfahren hergestellt werden.

Herstellung der graphischen Farben. Die meisten größeren Fabriken haben nicht nur eigene umfangreiche Anlagen für das Sieden der Leinölfirnisse, sondern auch solche für die Herstellung der Kompositionsfirnisse, welche eine Harzdestillationsanlage voraussetzt.

Herstellung von Leinölfirnis (Bd. V, 373). Das Leinöl wird entweder in besonders gereinigter Sorte als sog. Lackleinöl bezogen, oder es wird in der Fabrik durch längeres Lagern, meist in geheizten Behältern, in einen Zustand versetzt, in dem es sich, ohne übermäßig starke Ausscheidungen beim Kochen zu geben, gut eindickend, d. h. leicht polymerisierend, verkochen läßt. In vielen Fällen wird die Reinigung und Ablagerung des Leinöls dadurch beschleunigt und ein tadellos zu verarbeitendes Produkt erhalten, daß man das rohe Leinöl mit frisch ausgeglühtem Aluminium-Magnesium-Hydrosilicat, Fullererde, Walkerde, Kieselgur oder ähnlichen Mineralien, am besten in der Wärme, durch anhaltendes starkes Rühren innig mischt und dann absitzen läßt. Das Öl wird durch längeres Stehen in der Wärme geklärt oder durch eine Filterpresse getrieben und ist dann, völlig klar und in der Farbe aufgehellt, gebrauchsfertig zur Verarbeitung auf lithographischen Firnis. Der wesentliche Vorzug derartig geklärten und gereinigten Öles besteht darin, daß es ohne Ausscheidung von Pflanzenschleim erhitzt werden kann und hellfarbige, klare, gut auf jede Stärke einzudickende Firnisse ergibt.

Das Eindicken des Öles geschieht in großen gußeisernen emaillierten Kesseln, neuerdings auch solchen aus Aluminium, welche zuweilen auch mit einem Rührwerk versehen sind. Das Eindicken des Leinöls beruht auf einem Oxydations- und Polymerisationsvorgange, wobei aber noch andere Vorgänge eine Rolle spielen, die gerade gegenwärtig Gegenstand eifrigster Forschung sind. Das Erhitzen muß über freiem Feuer geschehen; indirektes Erhitzen durch Heizschlangen gibt kein für graphische Zwecke geeignetes Firnisprodukt. Das Erhitzen muß so geleitet werden, daß die Temperatur von 300 320° nicht überschritten wird, um Selbstentzündung des Öles zu vermeiden. Für den Fall, daß der Sud in Brand gerät, soll man dafür eingerichtet sein, den Kessel möglichst schnell zu entleeren und das brennende Öl abzulöschen. Am praktischsten geschieht dies in der Weise, daß man das Öl durch ein vom Auslaufstutzen des Kessels abgehendes Rohr in eine unterirdische Grube ablaufen läßt. Diese ist luftdicht abgedeckt und hat nur ein Abzugrohr, das ins Freie oder in den Schornstein führt. In der Grube kann das Öl nicht weiter brennen; mit dem Ablassen des Öles aus dem Kessel ist also alle Feuersgefahr beseitigt, und das Öl bleibt ohne Verlust in vollkommen gebrauchsfähigem Zustande erhalten. Die Stärke des Firnisses hängt von der Dauer der Erhitzung ab, wobei Öle verschiedener Herkunft und Alters verschieden lange Zeiten zum Eindicken erfordern. Man unterscheidet ganz schwachen, schwachen, mittleren, starken, Bronze- und Blattgoldfirnis. Bronze- und Blattgoldfirnis dienen dazu, Metallstaub und Folien (Bronzen, Blattgold, Aluminiumpulver u. s. w.) auf den damit zu dekorierenden Drucksachen zu befestigen. Der starke Firnis ist kaum noch flüssig, Bronzefirnis dick und zähe, Blattgoldfirnis gummiartig elastisch. Das zu Firnis eingedickte Öl gibt auf Papier keinen Fettfleck und trocknet umso langsamer, je dicker es eingekocht ist.

Die Harzdestillationsanlage dient zur Herstellung der Kompositionsfirnisse (zusammengesetzte Firnisse) minderer Beschaffenheit, welche zur Gewinnung der Akzidenz-, Werk- und Zeitungsfarben Verwendung finden. In großen eingemauerten Retorten wird das zu diesem Zwecke verwendete amerikanische Harz (Terpentin) der Destillation unterworfen, um die riechenden Zersetzungsprodukte (Terpene, Pinoline)

und das saure Wasser zu entfernen, und weiters auch, um das zum Verdünnen der zusammengesetzten Firnisse nötige Harzöl zu gewinnen. (Über die Ausführung der Harzdestillation s. Bd. VI, 121.) Die Retorten dienen gleichzeitig zum Anmischen der Druckfirnisse; diese werden dann meist filtriert, zentrifugiert, oder in große Klärbehälter abgefüllt, in denen sie vor der Verarbeitung sich einige Zeit in der Wärme überlassen bleiben. Als weiterer Bestandteil der zusammengesetzten Firnisse kommt besonders das Mineralöl (Erdöl), hellere und dunklere Sorten, in Betracht, ferner gewisse Peche u. s. w. Auch wird eine teilweise Verseifung der Harzlösung mit Kalk oder Natron zuweilen vorgenommen. Cumaronharze (Bd. III, 463), welche in Deutschland während des Weltkrieges das amerikanische Harz ersetzten und die Fabrikation der graphischen Farben vor dem vollen Erliegen bewahrten, sind in die Friedensfabrikation mit hinübergenommen und haben sich für viele Zwecke als vorzüglich verwendbar erwiesen.

Größere Räume und fabrikatorische Anlagen und Einrichtungen erfordert weiter die Fabrikation der trockenen bunten Farben, welche heute mit jeder bedeutenderen Farbenfabrik, die für die graphischen Gewerbe arbeitet, verbunden ist. Über die Herstellung s. Erdfarben, Bd. IV, 465, Mineralfarben, sowie Farblacke, Bd. V, 78, unter den betreffenden Stichwörtern.

In den meisten Fällen finden sich auch noch Rußbrennereianlagen vor. Über die Herstellung von Ruß s. Kohlenstoff.

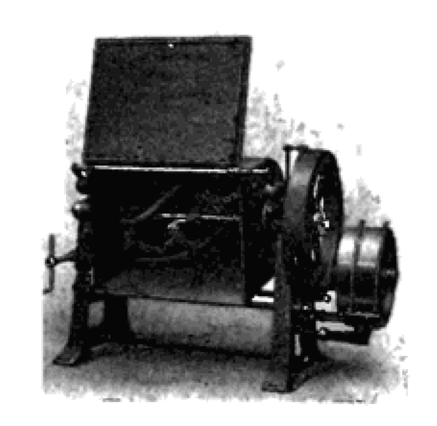


Abb 23. Farbenmischmaschine mit kippbarem Behalter der MASCHINENFABRIK J. M. LEHMANN, Dresden.

Der Hauptbetrieb umfaßt die Arbeiten, welche die Vereinigung der trockenen Farben mit dem Bindemittel, dem Firnis, zur Aufgabe haben. In diesem Betriebe muß man nicht nur auf die verschiedenen Eigenschaften der Farben und Firnisse an sich und ihr Verhalten zueinander Rücksicht nehmen, um keine Verbindungen und Gemische zu bekommen, die als Druckfarben nicht verwendbar oder nicht haltbar sind, sondern auch immer den bestimmten Zweck im Auge behalten, welchem die Farbe dienen soll. Zum Zwecke der Prüfung der Farben besteht in jeder größeren Fabrik eine für die wichtigsten Drucktechniken eingerichtete Versuchsdruckerei, in welcher erfahrene Drucker die Erzeugnisse auf ihre Brauchbarkeit praktisch erproben.

Die Vermischung der Farben mit den Firnissen geschieht in Knet- und Mischmaschinen (Abb. 23) und auf Reibmaschinen; die Verarbeitungsräume für schwarze, weiße und bunte Farben sind getrennt, und in größeren Betrieben werden auch die bunten Farben beim Reiben oft noch in nach den verschiedenen Sorten gesonderten Räumen bearbeitet. Das ist besonders auch bei leicht staubenden Farben der Fall, und namentlich werden die weißen und ganz hellen Farben in abgesonderten Räumen verrieben. Es werden Knet- und Mischmaschinen der verschiedensten Bauarten verwendet; nach dem *D. R. P.* 390 812 von CAJARS mischt man Farbe und Firnis in geheizten Kipptrögen unter Absaugen der Luft und des im Farbmaterial enthaltenen Wassers. Dieses Verfahren erleichtert es, den feuchten Farbbrei, wie er aus dem Ansatzbottich kommt, direkt mit Firnis zu verarbeiten, wodurch erfahrungsgemäß eine bedeutend innigere Mischung erzielt wird als mit dem getrockneten und dadurch weniger kornfreien Farbpulver. Die Verdruckbarkeit der Farbe wird auf diese Weise erheblich verbessert.

Eine vorläufige Bearbeitung der Farben-Firnis-Gemenge durch Kneten und Mischen findet im allgemeinen nur bei größeren Mengen in den üblichen Misch-

und Knetmaschinen statt; kleinere Mengen werden von Hand zusammengerührt und dann auf die Reibmaschinen aufgebracht, über die sie zuerst bei weiter gestellten Walzen laufen. Nach jedem Ablauf werden die Walzen enger gestellt, bis endlich feinste Verreibung erzielt ist, ein Zustand, der bei Farben verschiedenen physikalischen Charakters je nachdem schneller oder langsamer eintritt.

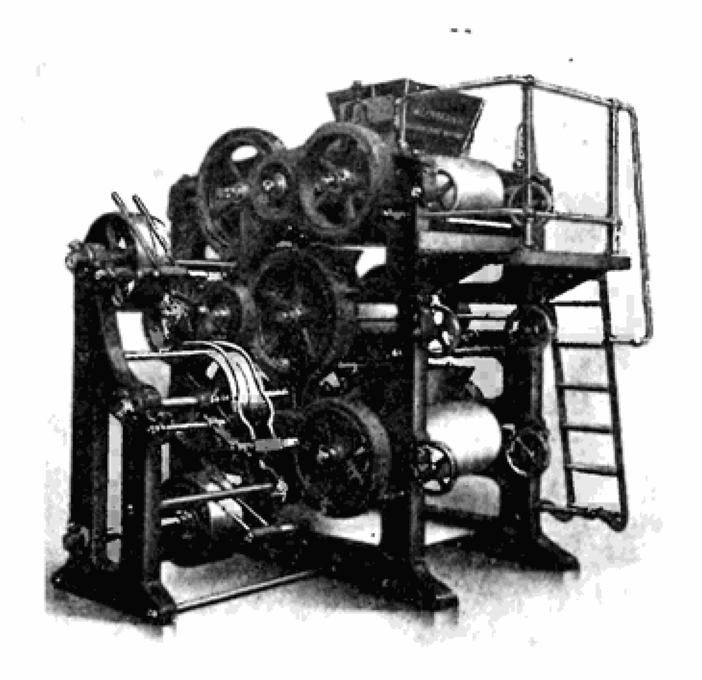


Abb. 24 Neunwalzen-Farbenreibmaschine der MASCHINENFABRIK J. M. LEHMANN, Dresden.

Die **Farbenreibmaschinen** werden in den meisten Fällen mit Hartguß-Stahlwalzen ausgestattet; nur für besonders empfindliche oder chemisch wirksame Farben empfiehlt man Porphyrwalzen, z. B. zum Reiben von Ultramarin, Chromgelb, Lithopone, Zinnober.

Für besondere Zwecke sind die Stahlwalzen der Farbreibmaschinen, welche hohl sind, mit Vorrichtungen versehen, durch die sie gekühlt oder erhitzt werden können. Eine längere Zeit arbeitende Walzenmaschine läßt eine Erwärmung der Walzen allmählich erkennen, die so stark werden kann, daß darunter die Tönung mancher Farben leidet. In diesem Falle, ferner auch dann, wenn aus irgend einem Grunde mehr oder minder flüchtige Zusätze (Terpentinöl, Lacke z.B.) unter die Farbe verarbeitet werden sollen, muß man für Kühlung der Walzen sorgen. Wenn andererseits Farben mit sehr strengem Firnis in sehr dicker Form verarbeitet werden, wobei die Maschine schwer in Gang zu bringen und zu erhalten ist, erleichtert man den Vorgang, indem man die Walzen erhitzt, wodurch der Firnis dünnerflüssig wird und somit eine Förderung und Erleichterung des Mischvorgangs erzielt wird. Die quantitative Leistung der Maschinen wird durch Kühlung erhöht.

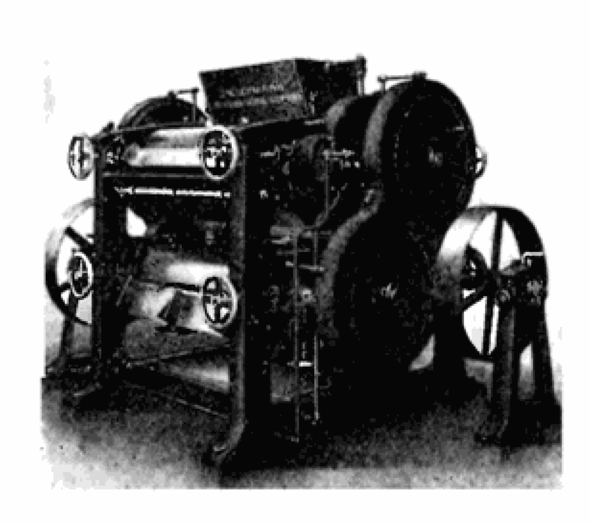


Abb. 25. Farbenreibmaschine mit 8 Walzen der MASCHINENFABRIK J. M. LEHMANN, Dresden.

Für die Massenherstellung gewöhnlicher Zeitungsfarben bedient man sich großer, schnellaufender und viel schaffender Reibmaschinen, wie eine solche in Abb. 24 dargestellt ist. Es ist dies eine Neunwalzenmaschine; sie enthält also gewissermaßen 3 Maschinen mit je 3 Walzen übereinander aufgestellt. Noch leistungsfähiger ist die in Abb. 25 dargestellte Achtwalzenmaschine. Diese kann gewissermaßen als aus 4 Dreiwalzenmaschinen zusammen-

gesetzt angesehen werden; die oben in der Mitte aufgegebene Farbe läuft nach beiden Seiten ab, wird auf die Mitte der unteren Walzen geführt und läuft hier wieder nach beiden Seiten ab, so daß immer je 2 vorgelegte Gefäße gleichzeitig gefüllt werden.

Abb. 26 zeigt eine Dreiwalzenmaschine mit Kühlvorrichtung. Ein Planetenrührwerk gibt Abb. 27 wieder; diese Maschine eignet sich besonders gut zum Vormischen dünner Rotationsfarben für Zeitungsdruck u. ä.

Im Schwarzbetrieb sind Anmischraum und Reibraum immer getrennt; besonders vorteilhaft ist es, den Mischraum über den Reibraum zu verlegen und die Mischgefäße in den Boden des Mischraums einzubauen, so daß die Farbe direkt auf die im Reibraum darunter aufgestellten Reibmaschinen geleitet werden kann.

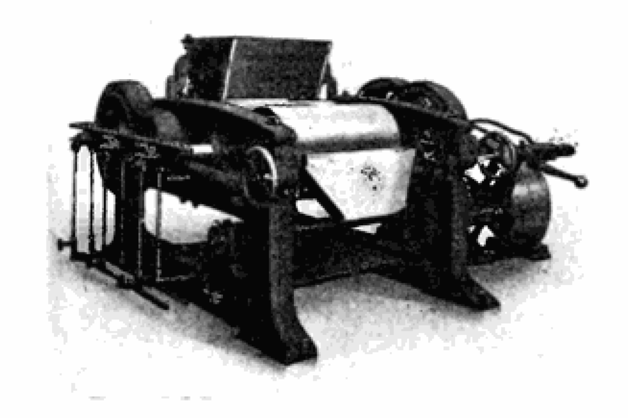


Abb. 26. Farbenreibmaschine mit 3 Walzen für Dampfheizung und Wasserkühlung der MASCHINENFABRIK J. M. LEHMANN, Dresden.

Beim Anreiben der Farben muß auf die besonderen Erfordernisse und Eigenschaften Rücksicht genommen werden, welche bei den einzelnen Farben in Betracht kommen. Eine besonders schnell trocknende Farbe wird man mit einem entsprechenden Zusatz von Trockenstoffen, ein als Glanzfarbe zu verarbeitendes Produkt mit einem Zusatz von Kopallack oder Bernsteinlack versehen. Eine Farbe, welche für Rotationsdruck bestimmt ist, wird schwächer und weniger zugkräftig angerieben als eine solche, die auf der Schnellpresse verarbeitet wird, und diese ist wiederum weniger streng als eine Handpressenfarbe.

Beim Anreiben ist nicht nur auf die Drucktechnik Rücksicht zu nehmen, sondern auch auf die Art des zu bedruckenden Papiers; denn es ist ein großer Unterschied, ob eine Farbe auf gestrichenes Kunstdruck- oder Chromopapier, oder auf Naturpapier, oder endlich auf holzschliffhaltiges Zeitungspapier verdruckt werden soll. Eine Farbe, die auf Naturpapier tadellose Abdrucke gibt, kann für gestrichene Papiere viel zu zähe sein und diese vollkommen zerreißen, so daß sie überhaupt nicht verdruckbar ist. Namentlich bei der Herstellung der Buchdruckfarben muß das zur Verwendung gelangende Papier berücksichtigt werden; denn die Buchdruckfarbe wird gebrauchsfertig geliefert, während fast alle anderen Farben erst vom Drucker durch Zumischen von Firnis und anderen Zusätzen für jede Arbeit gebrauchsfertig gemacht werden.

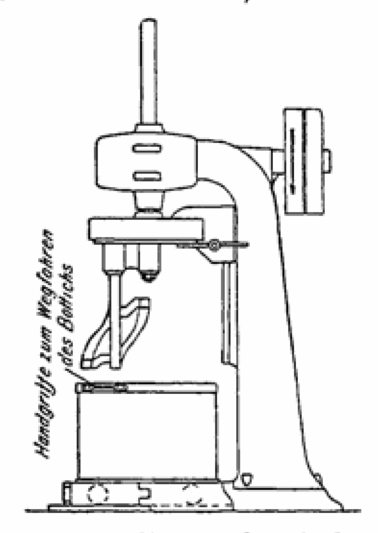


Abb. 27. Planetenrührwerk der MASCHINENFABRIK J. M. LEHMANN, Dresden.

Die fertig geriebene Farbe wird meistens noch im warmen Zustande in die Versandgefäße verpackt; strenge und feste Farben, wie solche für Stein- und Lichtdruck, sind nur in diesem Zustande so geschmeidig, daß sie frei von Luftblasen in die Dosen eingefüllt werden können. Die Abwesenheit von Luftblasen in der verpackten Farbe ist von besonderer Wichtigkeit, damit sich keine Knötchen trockener Farben bilden, die beim Drucken stören würden. Größere Mengen von Farben werden in Eisentrommeln, Kübeln, Fässern, kleinere Mengen in Blechdosen, Kanistern, Tuben verpackt. In allen Fällen ist es wichtig, die Farben in vollständig

gefüllten und gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren, um ein Eintrocknen durch Luftzutritt zu verhindern.

Um kurz noch auf die Zusammensetzung der Farben einzugehen, möge gesagt werden, daß jede Fabrik sich ihre eigenen Vorschriften ausgearbeitet hat, die geheimgehalten werden. Grundsätzlich bilden unter normalen Verhältnissen das Leinöl und die aus ihm hergestellten Firnisse den wesentlichen Teil des Bindemittels, dem verdünnende (Öle aller Art) oder verstärkende (strenge Firnisse, Harze), das Trocknen (Sikkative) oder den Glanz (Kopal- oder Bernsteinlack) bewirkende oder mattmachende Zusätze (Wachs) nach Bedarf beigefügt werden, immer unter Berücksichtigung der Druckart und des zur Verarbeitung gelangenden Papiers.

Einfacher gestaltet sich die Sache bei den schwarzen Farben, weil hier das färbende Material im wesentlichen immer der Ruß ist und seine Verreibung mit den Firnissen einfacher ist.

Die schwarzen Steindruckfarben werden in 4—5, in der Güte unterschiedenen Sorten hergestellt, deren Bezeichnung gewöhnlich 000, 00, 0, I, II lautet. Die feinsten Sorten werden aus reinem Gasruß, minder gute aus Lampenruß, die geringsten aus Ölruß (Flammruß) hergestellt und die dazwischen liegenden Übergangssorten aus Gemischen von Gas- und Lampen-, oder Lampen- und Flammruß. Man unterscheidet Steindruckfarben für Schnell- und für Handpressen; die ersteren werden mit mehr schwachem als mittlerem, die letzteren mit mehr mittlerem oder auch starkem und weniger schwachem Firnis angerieben. Außerdem wird den besseren Sorten noch ein Zusatz von blauer Farbe gegeben, die den Zweck hat, den braunen Ton des Rußes aufzuheben; Rußgehalt 40—50%.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Buchdruckfarben, nur daß diese in geschmeidigerer Form gebrauchsfertig angerieben sind und daher mit mancherlei dünnerflüssigen Zusätzen versehen werden. Die feinsten Prachtdruck- und Illustrationsfarben erfordern im wesentlichen die feinsten Gasruße. Diese werden zunächst mit einer gewissen Menge Firnis für sich allein auf einer schweren Reibmaschine angerieben, um eine außerordentlich feine Verteilung des Rußes im Firnis zu erzielen. Unter Zusatz von Blau und meistens auch Trockenmitteln oder auch Glanz gebenden Stoffen, z. B. Lacken, nimmt man dann mit schwächerem Firnis die Verdünnung der Farbe vor. Der Rußgehalt dieser Farben steigt bis etwa 35%.

Die in der Rangstufe der Güte an zweiter Stelle stehenden Akzidenzfarben enthalten weniger und auch geringerwertigen Ruß; sie erfordern auch nicht die besondere Bearbeitung des Rußes mit dem Firnis; das Gemisch von Gas- und Lampenruß läßt sich leichter verreiben; auch der Blauzusatz ist geringer, und der verdünnende Firnis ist nicht mehr ganz reiner Leinölfirnis; er enthält einen Zusatz von Kompositionsfirnis. Rußgehalt etwa 20%.

Ziemlich hoch ist der Zusatz von Kompositionsfirnis schon bei den Werkfarben, die im wesentlichen ja nur zum Schriftdruck Verwendung finden; der färbende Zusatz besteht aus Lampen- und Flammruß; doch fehlt meistens auch hier das Blau nicht. Rußgehalt etwa 16—18%.

Die Zeitungsfarben enthalten etwa 10—12% Ruß, in den gewöhnlichsten Sorten nur Flammruß, in den besseren einen kleinen Zusatz von Lampenruß und Blau. Sie werden aus reinen Kompositionsfirnissen bereitet, denen nur bei den besseren Sorten ein Leinölzusatz gegeben wird. Die Zeitungsfarben für Schnellpressen haben eine strengflüssige Konsistenz, die Farben für Rotationsdruck sind ganz dünnflüssig und enthalten viel Petroleum.

Der mehrfach erwähnte Blauzusatz besteht meist aus Berlinerblau; früher verarbeitete man auch Indigo; neuerdings verwendet man viel die fettsäurelöslichen Teerfarbstoffbasen (s. Bd. V, 256), die außerordentlich ausgiebig sind und eine rein blaue Wirkung in der Farbe zeigen, während die verschiedenen Sorten des

Berlinerblaus mehr grünstichig wirken. Blaulacke finden, weil wenig ausgiebig, seltener Anwendung.

Infolge des Mangels an Papier ist während des Krieges die Frage, welche auch früher schon öfter, zuerst von O. N. WITT, erörtert worden ist, ob man nämlich nicht an Stelle des Rußes für Druckerschwärze Farben verwenden könne, deren Farbstoff leicht zerstörbar sei, wieder aufgeworfen worden. Es handelt sich darum, besonders das Zeitungspapier dadurch für wiederholte Verwendung brauchbar zu machen, daß man auf chemischem Wege die Druckfarbe ausbleicht oder sonst zerstört und dann das von der Farbe befreite Papier unter neue Masse arbeitet. An sich ist ein solches Verfahren natürlich ohne weiteres möglich; es gibt eine ganze Reihe schwarzer und anders getönter organischer Farbstoffe, die für diesen Zweck verwendbar sein würden. Die Durchführbarkeit des Planes scheitert nur an der Kostenfrage. Die organischen Farbstoffe sind einmal ganz erheblich teurer als der Ruß, und andererseits sind sie nicht annähernd so farbkräftig und ausgiebig. Es müßte also mit mehr und viel kostspieligerem Material gearbeitet werden, und damit fällt die Ausführbarkeit.

Nun hat man versucht, den Ruß vom Zeitungs- und Werkdruckpapier zu entfernen, und es sind damit auch gewisse Resultate nach dem Vorschlage von B. HAAS, Leipzig, erzielt worden. Die Durchführung der Aufarbeitung von Altpapier hat aber noch keine greifbare Form angenommen; vielleicht sind diese Verfahren doch in der Praxis auch noch zu teuer. Sie beruhen im wesentlichen darauf, daß mit einer alkalischen Lösung das Bindemittel, welches den Ruß auf dem Papier festhält, zerstört und dann der Ruß durch Abschlämmen entfernt wird (s. B. HAAS, *Chem.-Ztg.* **45**, 913; ferner ebenda **45**, 986, 1090, 1118; **46**, 21, 68; *Ztschr. angew. Chem.* **34**, 650; vgl. ferner die Arbeiten von BERL und PFANNMÜLLER, *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 887, sowie dagegen STEPHAN, ebenda **39**, 270; ferner *Chem. Ztrbl.* **1927** II, 190; **1928**, II, 951). Erwähnt sei ferner der Vorschlag von K. STEPHAN (*D. R. P.* 415 535; *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 269), eine Druckfarbe zu benutzen, die aus Braunstein und öllöslichen blauen Farbstoffen (Indamine, Indophenole) hergestellt ist und sich aus dem Altpapier durch Behandeln mit schwefliger Säure im Holländer leicht entfernen läßt. Es ist interessant, daß schon GOETHE sich mit diesem Problem beschäftigte und 1791 an KARL AUGUST über das Verfahren eines gewissen GÖTTLING berichtete, „der Papier zu Brei gemacht und ihm mit seinem Wasser alle Schwärze entzogen habe".

Wie die Verdruckbarkeit der Farben auf verschiedenen Papieren verschieden ist, so ist auch das Verhalten der Farbe und ihre äußere Erscheinung auf den verschiedenen Papiersorten nicht gleich. Ein Papier, welches die Farbe stark aufsaugt, läßt den Druck schneller trocknen, ihn aber stumpf und trüb und dadurch meist grauer erscheinen; wenn eine Farbe langsam in das Papier eindringt, also mehr auf dessen Oberfläche auftrocknet, so geschieht dies mit einem gewissen Glanz, der die Farbtönung lebhafter und feuriger macht. Lasierende Farben werden durch die Tönung des Papiers oft in ziemlich erheblichem Grade beeinflußt. Jeder frische Druck zeigt sich in einer viel vorteilhafteren Wirkung, als wenn er einige Stunden oder Tage alt geworden ist. Erst nach ungefähr 24^h kann man maßgeblich beurteilen, wie eine Farbe in Tönung und Tiefe wirkt, und dieser Umstand ist besonders da von Wichtigkeit, wo es sich um die genaue Abstimmung nach einer Mustervorlage handelt. Auch die Stärke der beim Drucken auf das Papier aufgebrachten Farbschicht beeinflußt Tiefe und Tönung; eine dünne Farbschicht wird immer weniger wirken als ein fetter, tiefer Druck. Freilich kann hier auch des Guten zu viel geschehen, wodurch dann mangelhafte Trockenfähigkeit und Unschärfen im Druckbilde entstehen. Das Haften, d. i. die Eigenschaft des getrockneten Farbendrucks, sich auf dem Papier nicht verwischen zu lassen, erfordert bei manchen Papiersorten eine besondere Anreibung.

Die Prüfung und Untersuchung der Druckfarben kann neben der praktischen eine chemische und eine physikalische sein. Die Feinheit und gehörige Mischung der Farbe prüft man, indem man sie mit der Hornspachtel auf hartem Papier ausstreicht und dann durch die Lupe betrachtet. Die Farbtönung wird man durch Vergleich von mit schwarzem Papier abgeblendeten Druckteilen prüfen; die für diesen Zweck vorgeschlagenen Apparate sind zu umständlich im Gebrauch und meist gerade für graphische Farben nicht verwendbar. Die Lichtechtheit erkennt man durch Aussetzen der Drucke an helles Sonnenlicht oder zerstreutes Tageslicht und Beobachtung des Grades der Verfärbung oder des Ausbleichens bestimmter Teile des Druckes und die dazu erforderliche Zeit im Vergleich mit anderen Farben von bekannten Echtheitseigenschaften. Auch die Uviollampe und die Analysenquarzlampe können diesem Zwecke dienen. Wasser-, Sprit-, Öl-, Wärmebeständigkeit muß man durch praktische Versuche feststellen. Färbekraft und Ausgiebigkeit prüft man am besten durch Mischung mit anderen Farben, z. B. mischt man Berlinerblau mit Chromgelb. Von 2 oder mehreren derartigen, in genau gleichem Verhältnis hergestellten Mischungen wird die das ausgiebigste und farbkräftigste Berlinerblau enthalten, welche das dunkelste Grün ergibt. Mischt man mehreren Proben weißer Farbe je 1% Ruß zu, so wird dasjenige Weiß das ausgiebigste sein, welches am hellsten grau erscheint. Von der Ausgiebigkeit verschieden ist das Deckvermögen einer Farbe; dieses zu bestimmen ist, wenn genaue Resultate verlangt werden, ziemlich schwierig. VALENTA

beschreibt ein diesem Zwecke dienendes Colorimeter; andere Apparate rühren von BECK, RAGO, H. WOLFF, GERSTACKER u. a. her. Ausschlaggebend für den Drucker wird immer seine praktische Prüfung in der Verwendung der Farbe sein. Zur Feststellung der Firnisstärken dienen die Viscosimeter von VALENTA und ROBERT FISCHER. Der Normenausschuß für das graphische Gewerbe hat eine Anzahl von Untersuchungsmethoden der Farben angenommen und Echtheitsgrade sowie andere Qualitätsnormen festgelegt. Es ist auch ein besonderes Etikett eingeführt worden, auf welchem die verschiedenen Eigenschaften und Echtheitsgrade der in der betreffenden Dose enthaltenen Druckfarbe in einem besonderen Schema aufgezeichnet sind.

Besondere Zusätze. Neben den eigentlichen Druckfarben ist in den graphischen Gewerben noch eine ganze Reihe von Hilfsfarben und farbenartigen Präparaten im Gebrauch, mit denen eine ziemlich überflüssige Geheimniskrämerei mit Bezug auf die Herstellung getrieben wird; im allgemeinen läßt sich der durch solche Präparate erzielte Zweck durch einfache Substanzen ebenso gut erreichen. Die Zusatzstoffe, welche Glanz oder mattes Aussehen verleihen, solche, welche das Trocknen befördern oder verzögern, haben wir schon erwähnt; sie haben ihren ausgesprochenen Zweck und leisten ihn vollkommen. Andere Präparate sind z. B. die sog. Antitonmittel; sie sollen beim Steindruck das Tonen der Farbe verhindern, d. h. das Absetzen der Farbe beim Einwalzen auf den abstoßenden Teilen des Steines, wodurch die weißen Papierflächen beschmutzt werden. Daneben wird solchen Stoffen dann nachgerühmt, daß sie besonders scharfen und klaren Druck ergeben und die Farbe geschmeidig machen. Für längere Zeit auf Lager gewesene und dadurch zu strenger Konsistenz eingedickte Farben gibt es lösende und druckfertig machende Hilfsfarben, Drucktinkturen und Cremesorten. Dünnflüssige Asphaltlösungen dienen zum Auswaschen der Zeichnung, wenn sie auf dem Stein durch längeren Druck einer größeren Auflage allmählich durch die Farbe etwas zugesetzt und verschmiert ist. Um das Wischen und Feuchten beim Stein- und Lichtdruck zu vermeiden, wurden sog. Hygrolpräparate, deren wesentlicher Bestandteil Glycerin ist, angeboten; eine Fabrik hatte nach patentiertem Verfahren die Herstellung von Hygrolfarben aufgenommen, die mit Zusätzen angerieben waren, welche das Wischen beim Druck von vornherein unnötig machen sollten. Die Farben bewährten sich aber nicht. Ob ein kürzlich aufgetauchtes neues Verfahren erfolgreicher sein wird, bleibt abzuwarten. Benzol, Terpentinöl, Äther und ähnliche, flüchtige Zusätze enthaltende Flüssigkeiten sollen beim Buch- und Steindruck sowie Tiefdruck den glatten Verlauf des Druckes einer großen Auflage fördern, wenn sie gelegentlich auf die Form oder die Farbwalzen gespritzt werden. Unzweifelhaft kann in vielen Fällen die Anwendung solcher Präparate von günstigem Einfluß sein, besonders wenn ein Drucker daran gewöhnt ist und ohne sie nicht auskommen zu können glaubt. Jedenfalls sind sie unschuldiger als manche Zusätze, die die Drucker aus eigener Überlegung zuweilen den Farben zum Zweck der Verbesserung zusetzen, als da sind: saures Bier, saure Milch, Wasserglas, Natronlauge, Gummi-arabicum-Lösung, die mit Salpetersäure angesäuert ist, und ähnliche chemisch scharf wirkende Stoffe, die auf die Farbentönung sehr oft nachteilig einwirken.

Das Übertragen der Farbe aus dem Farbebehälter der Druckpresse auf die Druckform geschieht durch Walzen, welche in der Buchdruckerei aus einem Gemische von Gelatine, Zucker und Glycerin bestehen. Die Herstellung dieser Walzenmasse und die Fertigstellung damit umgossener Walzen bildet eine eigene Industrie, welche größere Fabrikanlagen beschäftigt und Walzen von verschiedener Beschaffenheit: für Handpressen, Schnellpressen, Rotationsmaschinen, für gemäßigtes und für Tropenklima u. s. w. herstellt. Wenn die Masse längere Zeit gebraucht ist, kann sie umgegossen werden, was unter Zusatz sog. Zusatzmasse geschieht. Für den Steindruck werden die Walzen aus Leder hergestellt, und auch Gummiwalzen sind im Gebrauch. Auf den verschiedenen Druckpressen besorgt eine Anzahl von Walzen die Verreibung und das Auftragen der Farbe, wobei Metallwalzen mit Masse- bzw. Lederwalzen abwechselnd aufeinander wirken Die Abnahme der Farbmenge auf dem Farbvorratskasten durch die sog. Heberwalze kann der Drucker, je nachdem er mit viel oder wenig Farbe drucken will, regulieren.

Literatur: L. ANDÈS, Öl- und Buchdruckfarben. Wien, Hartleben. — BILLER, Offsetdruck. Leipzig 1927. — L. BOCK, Herstellung von Buntfarben. Halle 1927. — HESSE, Chromolithographie. Halle 1906. — R. RÜBENCAMP, Über Druckfarben. Bd. III der graphischen Bibliothek. Frankfurt a. M., Klimsch & Co. — A. v. UNRUH, Neueres über Buchdruck-, Lithographie- und Stempelfarben. *Kunststoffe* **1917**, 289 ff. — E. VALENTA, Die Rohstoffe der graphischen Druckgewerbe. 3 Bände. Halle a. S., 1914.

R. Rübencamp.

Graphit s. Kohlenstoff.

Grasolfarbstoffe (*Geigy*) sind fett- und öl-, nicht wasserlöslich und dienen zur Herstellung von Transparentlacken auf Grund von Cellulosenitrat und -acetat. *Ristenpart.*

Grau R (*Ciba*) entspricht Nigrosin spritlöslich. Die Marken B, BB entsprechen Nigrosin wasserlöslich. Sie dienen zur Färberei von Seide und Leder.

Grau bläulich und gelblich (*Geigy*) sind Azinfarbstoffe für Seide. *Ristenpart.*

Gravitol (*I. G.*), 2-Methoxy-1-diäthylaminoäthoxy-6 allyl-benzol hergestellt nach *D. R. P.* 433 182, indem man 2-Methoxy-6-allyl-1-oxybenzol und Diäthylaminoäthylchlorid mit Natriumalkoholat bis zur neutralen Reaktion erhitzt, sodann in Wasser gießt und das sich abscheidende Öl bei 12 *mm* und 161—165° destilliert. In Wasser unlösliches Öl, die Salze sind leicht löslich. Verwendung in der Gynäkologie als uterines Contractionsmittel, Tabletten zu 0,25 *mg*, Ampullen zu 1 cm^3 intramuskulär.

Dohrn.

Grenadin BB, O (*I. G.*) sind unreine Fuchsinsorten aus den Mutterlaugen der Krystallisation (vgl. Cerise, Bd. **III**, 164). *Ristenpart.*

Gripkalen (*I. G.*) ist eine Vaccine aus dem PFEIFFERschen Bacillus. *D. R. P.* 424 197. Anwendung bei Grippe intravenös und intramuskulär. *Dohrn.*

Grotan (SCHÜLKE UND MAYR A. G., Hamburg), ein Gemisch molekularer Mengen von p-Chlor-m-kresol und p-Chlor-m-kresolnatrium. Geruchlose, ungiftige Masse, leicht löslich in Wasser. Antisepticum und Desinficiens in Tabletten. S. auch Bd. **III**, 587. *Dohrn.*

Grün PL (*I. G.*) ist der 1883 von O. HOFFMANN entdeckte, sauer ziehende Nitrosofarbstoff, das Eisensalz des 1-nitroso-2-naphthol-6-sulfosauren Natriums. Die Darstellung erfolgt nach *D. R. P.* 28065 (*Friedländer* **1**, 335). Die Färbungen auf Wolle sind licht-, walk-, alkali- und säureecht.

N—O—Fe—O—N; NaO_3S—(Naphthalinring)=O O=(Naphthalinring)—SO_3Na

Grün P für Seide (*Ciba*) ist gleich Methylengrün. *Ristenpart.*

Grünspan s. Bd. **IV**, 675.

Guajacol. Über Eigenschaften und Herstellung s. Bd. **II**, 657.

Guajacolcamphorat, Guacamphol, $C_8H_{14}(CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_2$, bildet Nadeln vom *Schmelzp.* 126—127°, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform.

Darstellung. Zu einem auf dem Wasserbade erwärmten Gemisch von 4 *kg* Camphersäure und 5 *kg* Guajacol kryst. läßt man eine Mischung von 3 *kg* Phosphoroxychlorid und 1 *kg* Phosphortrichlorid zufließen. Die Masse wird bald homogen-flüssig und entwickelt lebhaft Chlorwasserstoff. Nach 1—1½h gießt man die Schmelze in warmes Wasser, in dem sie nach einiger Zeit zu einem weißlichen Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden feinst zerrieben, durch Waschen mit verdünnter Natronlauge von Guajacol und ev. anwesender Camphersäure befreit, getrocknet und aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 100% vom Gewicht des angewendeten Guajacols.

Anwendung bei Diarrhöe und Nachtschweiß der Phthisiker.

Guajacolcarbonat, Duotal (vgl. Bd. **IV**, 91), ist ein weißes, krystallinisches, nahezu geschmackloses und geruchloses Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. *Schmelzp.* 78—84°. Es wird durch Einwirkung von Phosgen auf eine alkalische Guajacollösung dargestellt.

(Benzolring)$-OCH_3$, $-O-CO-O-$, CH_3O-(Benzolring)

In einen mit Heiz- und Kühlvorrichtung versehenen Rührapparat gibt man 100 *kg* Natronlauge (36° *Bé*), 120 *l* Wasser und 50 *kg* geschmolzenes, technisches Guajacol. Die Temperatur der Mischung ist möglichst auf 30° zu halten, um das Ausscheiden des Guajacolnatriums zu verhüten. Wenn vollständige Lösung eingetreten ist (nach etwa 1 h), beginnt man mit der Zuleitung von Phosgen. Durch Regulierung des Gasstroms sowie durch entsprechende Kühlung muß dafür gesorgt werden, daß die Temperatur 35° nicht überschreitet. Nachdem etwa die Hälfte der erforderlichen Gasmenge, d. h. etwa 15 *kg*, eingeleitet sind, was meist nach etwa 4h der Fall sein wird, gibt man noch etwa 20 *kg* Natronlauge (36° *Bé*) zu und fährt dann mit dem Einleiten des Gases bis zu Ende fort, d. h. so lange, bis eine herausgenommene Probe nur noch Spuren vorhandenen Guajacols anzeigt. Die Carbonisierung ist bei gutem Gange in etwa 10h fertig; bleibt die Temperatur unter 35°, so dauert das Einleiten länger und erfordert etwas mehr Gas. Nach Beendigung der Reaktion wird die Masse abgenutscht, gut ausgewaschen, dann durch ein feineres Sieb gedrückt, mit etwa 3 *kg* Natronlauge (36° *Bé*) und 150 *l* Wasser durchgerührt, wieder abgenutscht, neutral gewaschen, zentrifugiert und bei etwa 50° getrocknet. Ausbeute etwa 50 *kg*, bei Verwendung von krystallisiertem Guajacol etwa 54 *kg*.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in Portionen von etwa 12—13 *kg* aus kupfernen Kesseln bei 12—15 *mm* Druck destilliert. Es geht bei 240° im Laufe von 2—2½h über. Die Abdichtung des Kessels geschieht mit einem Gemisch von Leinöl und Asbestpulver. Thermometer und Vorlagen werden mit Korkstopfen eingesetzt, die man mit Wasserglas und Asbestpulver dichtet. Gegen Ende der Operation steigt die Temperatur auf etwa 250°, und das Destillat wird gelblich. Man unterbricht dann die Destillation, stellt das Vakuum ab und gießt das Produkt in flache Emailschalen, in denen es allmählich völlig zu einem schwach gelblich gefärbten Krystallkuchen erstarrt. Der Verlust bei der Destillation des Rohcarbonats beträgt etwa 3%.

Das destillierte Carbonat wird schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Auf 50 *kg* braucht man 120 *kg* Sprit (96°) und 100 *g* extrahierte Kohle. Man kocht etwa ¼h und drückt dann die Lösung durch Druckfilter in einen im Wasserbade sitzenden Emailkessel. Durch Rühren verhütet man die Bildung von Krusten und größeren Krystallen. Bei äußerer Kühlung ist die Krystallisation am folgenden Tage beendet. Das Reinprodukt wird auf einer Nutsche filtriert, in der Schleudermaschine unter Nachwaschen mit frischem Sprit abgeschleudert, bei mäßiger Temperatur (30—35°) auf mit Papier

bekleideten Holzrahmen getrocknet und schließlich zur Egalisierung durch ein grobmaschiges Sieb gedrückt. Die Ausbeute beträgt etwa 46–47 *kg*.

Die alkoholischen Mutterlaugen können nach 2 verschiedenen Methoden aufgearbeitet werden: 1. Sie werden in der Destillationskolonne mit etwa 4 *kg* Kaliumhydroxyd versetzt, verseift und nach Abtreiben des Alkohols (Verlust etwa 25%), welch letzteren man sofort wieder verwenden kann, in einem entsprechenden Desillationsapparat mit Schwefelsäure angesäuert. Mit dem übergehenden Wasserdampf gehen etwa 3 *kg* Guajacol über. — 2. Sie werden mit Wasser und einer Spur Natronlauge versetzt; das ausgefällte Carbonat — 3 *kg* — wird zu weiterer Verarbeitung wieder destilliert. Der mit Wasser verdünnte Alkohol wird im Kolonnenapparat wieder gewonnen.

Nachweis von Duotal s. G. MAUE, *Pharmaz. Ztg.* **63**, 255 [1918]; C. A. ROJAHN und F. STRUFFMANN, *Apoth. Ztg.* **42**, 303 [1927].

Duotal dient zur Behandlung von Lungentuberkulose. Die Verbindung wird erst im Darm gespalten und als Guajacolschwefelsäure ausgeschieden.

Guajacolphosphat, $PO(O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_3$, ist ein weißliches Krystallpulver vom *Schmelzp.* 98°, löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform.

Darstellung. Man bringt in einen Rührapparat 20 *kg* Guajacol, 48 *kg* Wasser und 40 *kg* Natronlauge (36° *Bé*) und läßt dann langsam am ersten Tage etwa 4,5 *kg* Phosphoroxychlorid zufließen, wobei die Temperatur genau zwischen 15 und 20° zu halten ist, am zweiten Tage 6 *kg* Natronlauge (36° *Bé*) und 2 *kg* Phosphoroxychlorid und am dritten Tage 4 *kg* Natronlauge und 1,5 *kg* Phosphoroxychlorid. Dann verdünnt man mit Wasser, erwärmt auf etwa 40°, filtriert, wäscht, schleudert und trocknet. Das so erhaltene Rohphosphat wird im Vakuum destilliert und schließlich aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Die Verbindung dient zur Behandlung von Tuberkulose. Der Verbrauch ist relativ gering.

Guajacolsulfosaures Kalium, Thiocol, ist ein farb- und geruchloses Krystallpulver von erst schwach bitterem, darauf süßlichem Geschmack.

Es lösen sich in Wasser von

4°	20°	30°	40°	48°	80°	
12,89%	15,54%	16,05%	16,93%	18,68%	23,70%	Thiocol,

in Alkohol von

95	90	60	50	30 *Gew.-%*
0,228%	0,328%	1,245%	1,813%	2,018% Thiocol

(Ch. A. GRAU, Bull. Sciences pharmacol. **26**, 97 [1919]). Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violettblau gefärbt.

Thiocol ist ein Gemisch. Das Handelsprodukt enthält 75% primäres Kaliumsalz der Guajacol-4-sulfosäure, 14,6% primäres, mit 2 H_2O krystallisierendes Kaliumsalz der Guajacol-5-sulfosäure und 9,2% Dikaliumsalze beider Säuren (RISING, *B.* **39**, 3685 [1906]; E. RUPP und A. v. BRIXEN, *Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **264**, 698 [1926]).

Darstellung. In 10 *kg* geschmolzenes krystallisiertes Guajacol werden langsam und in kleinen Dosen unter Umrühren 10 *kg* rauchende Schwefelsäure (30% SO_3) einfließen gelassen. Durch äußere Kühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur der Mischung 60° nicht übersteigt. Nach einigen Stunden gießt man die dickflüssige Reaktionsmasse in 60 *l* Wasser ein, sättigt mit 17–18 *kg* Bariumcarbonat ab, kocht auf und filtriert die Lösung noch ziemlich warm ab; den Rückstand auf dem Filter kocht man nochmals mit Wasser auf u. s. w. Die vereinigten Filtrate werden mit etwa 6 *kg* Kaliumsulfat abgesättigt und die filtrierte Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Die meist rötlich gefärbten Laugen werden durch etwas Salzsäure oder Schwefelsäure entfärbt und zur Krystallisation hingestellt. Zur Entfärbung kann auch etwas Kaliumsulfit oder Natriumhydrosulfit dienen (s. auch F. CHEMNITIUS, *Pharmaz. Zentralhalle* **68**, 675 [1927]). Die Krystalle werden mit 95%igem Alkohol gewaschen. Aus der Mutterlauge gewinnt man eine zweite Krystallisation. Ausbeute 11 *kg*.

Nachweis und Untersuchung von Thiocol s. *D. A. 6*; E. RUPP, *Arch. Pharmaz.* **256**, 192 [1918], sowie S. PALKIN, *Journ. Ind. engin. Chem.* **10**, 610 [1919]; Ch. A. GRAU, Bull. Sciences Pharmacol. **26**, 97, 197, 457 [1919]; **27**, 17, 566 [1920]; C. A. ROZAHN und F. STRUFFMANN, *Apoth. Ztg.* **42**, 305 [1927]; E. RUPP, ebenda **43**, 74 [1928].

Thiocol dient zur Behandlung von Lungentuberkulose, namentlich in ihrem Frühstadium. Dosis 0,5–1 *g*, 2–4 *g* pro die. *Cohn (Knecht †)*

Guajacose (*I. G.*) ist flüssige Somatose mit etwa 7% guajacolsulfosaurem Calcium. Anwendung bei Tuberkulose. *Dohrn.*

Guanidin, $HN:C(NH_2)_2$, wurde 1861 von A. STRECKER (*A.* **118**, 159) aus dem im Guano vorkommenden Guanin durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure erhalten. Es ist eine farblose, krystallinische, sehr hygroskopische Masse

von stark basischem Charakter, die an der Luft Kohlensäure anzieht. Barytwasser spaltet die Verbindung in Harnstoff und Ammoniak; rauchende Salpetersäure führt sie in Nitroguanidin über.

Zur Darstellung hat man früher ausschließlich das Ammonrhodanid benutzt. Es zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung beträchtlicher Mengen Guanidinrhodanid und trithiokohlensauren Ammons (G. DELITSCH, *Journ. prakt. Chem.* [2] 8, 240 [1874]; 9, 2 [1874]; J. VOLHARD, ebenda [2] 9, 15 [1874]): $5\,CN \cdot S \cdot NH_4 = 2\,CNS \cdot CH_6N_3 + CS_3(NH_4)_2$ (s. auch A. GOLDBERG, W. SIEPERMANN und H. FLEMMING, *D. R. P.* 97820; J. SMIDT-HARPE, Journ. of Biolog. 28, 399 [1917]).

Heute sind Cyanamid bzw. Calciumcyanamid (Bd. III, 1) und seine Derivate Dicyandiamid und Dicyandiamidin die Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Guanidinsalzen.

Calciumcyanamid liefert beim Eintragen in geschmolzenes Ammonnitrat und Erhitzen der Schmelze auf 200—220° direkt Guanidinnitrat:

$$CaCN_2 + 3\,NH_4 \cdot NO_3 = HN{:}\,C(NH_2)_2 \cdot HNO_3 + Ca(NO_3)_2 + 2\,NH_3.$$

Die Darstellung ist unrationell, weil man das anfallende Calciumnitrat wieder mit Ammoniak auf Ammonnitrat verarbeiten muß (F. HOFWIMMER, *D. R. P.* 332681 [1917]). Auch die Verarbeitung von freiem Cyanamid erscheint nicht zweckmäßig [$CN \cdot NH_2 + NH_4 \cdot NO_3 = HN{:}\,C(NH_2)_2 \cdot HNO_3$], weil man zur Erzielung guter Ausbeuten einen beträchtlichen Überschuß von Ammonnitrat braucht. Man stellt aus Calciumcyanamid mit Schwefelsäure eine Lösung von Cyanamid her und erhitzt sie mit etwa 2 *Mol.-Gew.* Ammonnitrat (berechnet 1 *Mol.*) 3h unter Druck auf 155° (J. S. BLAIR und J. M. BRAHAM, *A. P.* 1441206 [1921]; *Ind. engin. Chem.* 16, 845 [1924]).

Dicyandiamid, $HN{:}\,C(NH_2) \cdot NH \cdot CN$, liefert bei der Umsetzung mit Ammonsalzen in guter Ausbeute Guanidinsalze. Als Zwischenprodukt entsteht bei dieser Reaktion Biguanid, $H_2N \cdot C({:}\,NH) \cdot NH \cdot C({:}\,NH) \cdot NH_2$, das man ev. isolieren kann (A. SMOLKA und A. FRIEDREICH, *Monatsh. Chem.* 9, 228 [1888]; 10, 87 [1889]; E. BAMBERGER und W. DIECKMANN, *B.* 25, 545 [1892]): $HN{:}\,C(NH_2) \cdot NH \cdot CN + NH_3 = H_2N \cdot C({:}\,NH) \cdot NH \cdot C({:}\,NH) \cdot NH_2$. Das Biguanid gibt dann mit 1 *Mol.* Ammoniak 2 *Mol.* Guanidin. Man erhitzt das Dicyandiamid mit Ammoniakwasser (*D* 0,90) im Autoklaven auf 160° (T. L. DAVIS, *A. P.* 1457369 [1921]) oder verschmilzt Dicyandiamid mit Ammonrhodanid bei 120° (STICKSTOFFWERKE G. M. B. H., Spandau, *D. R. P.* 222552 [1908]; E. A. WERNER und J. BELL, *Journ. chem. Soc. London* 117, 1133 [1920]). Doch verläuft letztere Reaktion stürmisch und ist namentlich bei Verwendung größerer Mengen schwer zu regulieren; auch liefert sie Nebenprodukte, wie Thioammalin u. s. w. Schließlich ist auch das entstehende Rhodansalz schwer direkt zu verwerten. Deshalb ersetzt man zweckmäßig das Ammonrhodanid durch Ammonnitrat. Man erhitzt dieses Salz (10% über die berechnete Menge) mit Dicyandiamid und Wasser im Autoklaven auf etwa 160° — höhere Temperaturen anzuwenden hat keinen Zweck — und erzielt Ausbeuten bis zu 85% (T. L. DAVIS, *F. P.* 539125 [1921]; *A. P.* 1440063 [1921]; *Journ. Amer. chem. Soc.* 43, 2234 [1921]; J. S. BLAIR und J. M. BRAHAM, ebenda 44, 2342 [1922]). Dieses Verfahren zur Gewinnung von Guanidinsalzen dürfte z. Z. das beste sein. Analog erhält man Guanidinchlorat. Auch Guanidinperchlorat kann man aus Dicyandiamid und Ammonperchlorat darstellen. Dem erhaltenen Guanidinperchlorat ist je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger Biguanidperchlorat beigemengt. Das Gemisch soll als schlagwettersicherer Sprengstoff dienen (*Griesheim, D. R. P.* 309298 [1915]; C. MANUELLI und L. BERNARDINI, *E. P.* 155627 [1917]).

Man kann schließlich Guanidinsalze auch durch Erhitzen von Dicyandiamidinsalzen mit Wasser oder Säuren unter Druck erhalten

$$HN{:}\,C(NH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HNO_3 + H_2O = NH{:}\,C(NH_2)_2 \cdot HNO_3 + CO_2 + NH_3.$$

Die Reaktionsgleichung zeigt, daß ein Teil des Ammoniaks dem eigentlichen Zweck verlorengeht. Die Ausbeuten sind aber gut. Bei einstündigem Erhitzen von 4 Tl. Dicyandiamidinnitrat mit 100 Tl. Wasser im Autoklaven auf 165° gewinnt man 98,2% der theoretischen Ausbeute an Guanidinnitrat (STOCKHOLMS SUPERFOSFAT FABRIEKS AKTIEBOLAG, Stockholm, *D. R. P.* 242216 [1909]). Weniger geeignet scheint ein Verfahren von *Bayer* zu sein (*D. R. P.* 267380 [1912]). Man erwärmt 125 Tl. Dicyandiamidinsulfat mit 200 Tl. 70%iger Schwefelsäure so lange auf dem Wasserbade, bis alles Dicyandiamidin zersetzt ist (Reaktion mit Nickel; s. u.), beseitigt dann die Schwefelsäure mit Kalk, neutralisiert das Filtrat mit Salpetersäure und dampft ein. Die Ausbeute entspricht der Theorie. Man hat aber den Umweg über das Sulfat machen müssen und viel Schwefelsäure vergeudet. Kocht man eine 20—25%ige Lösung von Dicyandiamidincarbonat unter andauerndem Einleiten von Kohlendioxyd und gleichzeitiger Konzentrierung 5—6h, so resultiert eine etwa 50%ige Lösung von Guanidincarbonat (*Merck, D. R. P.* 458437 [1926]). Das Verfahren ist gut.

Verwendung. Als Düngesalz hat Guanidinnitrat nur eine beschränkte Verwendungsmöglichkeit (s. z. B. E. HASELHOFF, Landwirtsch. Versuchsstat. 84, 1; *Chem. Ztrlbl.* 1914, II, 347). Vergleichende Untersuchung über die Geschwindigkeit, mit der Guanidin und seine Derivate (Dicyandiamid, Dicyandiamidin, Nitroguanidin, Biguanidnitrat u. s. w.) im Boden in Ammoniak- und Salpetersäure-Stickstoff übergeführt werden („Nitrifikation"), s. bei K. D. JACOB, F. E. ALLISON und J. M. BRAHAM, Journ. Agrikult. Research 28, 37 [1924]; *Chem. Ztrlbl.* 1925, I, 155. Bei Cruciferen (Senf, Radieschen, Rüben u. s. w.) ist Düngung mit dem Salz vorteilhaft, bei Lein direkt schädlich (L. HILTNER und M. KRONBERGER, *Chem. Ztrlbl.* 1919, I, 1039).

Ammonnitrat kann man in Sprengstoffen durch Guanidinnitrat ersetzen (HEYDEN, *D. R. P.* 380884 [1917]). Guanidinchlorat und -perchlorat sind brauchbare Sprengstoffe (s. z. B. *Griesheim, D. R. P.* 309297 [1915]).

Guanidin ist in Verbindung mit Schwefelkohlenstoff ein Vulkanisationsbeschleuniger, offenbar aber an Wert den später zu besprechenden Derivaten weit unterlegen (A. DUBOSC, Caoutchouc et

Guttapercha **16**, 9861 [1919]). Kunstharze aus Furfurol und Guanidin s. TRUMBULL und WINKELMANN, *A. P.* 1 496 792 [1924], aus Formaldehyd und Harnstoff unter Verwendung von Guanidincarbonat s. AMERICAN CYANAMID CO., New York, *A. P.* 1 658 597 [1924]. Haltbarmachung und Verbesserung von Viscoselösungen durch Guanidin s. R. LINKMEYER und H. HOVERMANN, *D. R. P.* 312 392 [1917]. Über die praktisch nicht in Betracht kommende Verwendung von Guanidinverbindungen zur Darstellung von Veronal s. Bd. **III**, 656. Salzsaures Guanidin ist ein Reagens auf saure Farbstoffe (W. SUIDA, *Ztschr. physiol. Chem.* **68**, 381 [1910]). Die Salze des Guanidins mit Sulfosäuren von Azofarbstoffen sind in Alkohol und Aceton leicht löslich und eignen sich zum Färben von Nitrocelluloselösungen, Lacken u. s. w. (*Du Pont, F. P.* 612 382 [1926]). Guanidin kann auch zur Charakterisierung komplexer Säuren (Molybdänphosphorsäure, Molybdänarsensäure u. s. w.) dienen (A. ROSENHEIM und J. PINSKER, *Ztschr. anorg. Chem.* **70**, 73 [1911]; A. ROSENHEIM, ebenda **75**, 141 [1912]).

Analytisches. Zum Nachweis des Guanidins eignen sich das Pikrat, das Pikrolonat (M. SCHENCK, *Ztschr. physiol. Chem.* **44**, 427 [1905]), die Benzolsulfoverbindung (D. ACKERMANN, *Ztschr. physiol. Chem.* **47**, 366 [1906]), die Überführung in das leicht bestimmbare Dicyandiamidin (E. BAUMANN, *B.* **7**, 1766 [1874]; E. BAMBERGER, *B.* **20**, 71 [1887]). Auch neben Dicyandiamidin kann man Guanidin als Pikrat bestimmen. Wir können nicht näher auf das genau ausgearbeitete Verfahren eingehen (TH. EWAN und J. H. YOUNG, *Journ. Soc. chem. Ind.* **40** T, 109 [1921]; E. A. WERNER und J. BELL, *Journ. chem. Soc. London* **117**, 1133 [1920]; A. H. DODD, *Journ. Soc. chem. Ind.* **40** T, 145 [1922]).

Von den Derivaten des Guanidins seien zunächst Nitroguanidin, Dicyandiamid und Dicyandiamidin erwähnt.

Nitroguanidin, $HN:C(NH_2)\cdot NH\cdot NO_2$ bzw. $O_2N\cdot N:C(NH_2)_2$, existiert in 2 Formen, die den gleichen *Schmelzp.* 232° (zers.) haben (T. L. DAVIS, A. ASHDOWN und H. R. COUCH, *Journ. Amer. chem Soc.* **47**, 1063 [1925]). Nitroguanidin ist fast unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in etwa 11 Tl. siedendem Wasser, in 375 Tl. Wasser von 19,3° (J. THIELE, *A.* **270**, 18 [1892]). Es wird von *konz.* Säuren aufgenommen und durch Wasser aus der Lösung unverändert wieder ausgefällt, wird auch von Alkalien gelöst und durch Kohlensäure aus der Lösung ausgeschieden.

Zur Darstellung (J. THIELE, *A.* **270**, 17 [1892]) löst man 80 Tl. rohes (90–94%iges) Guanidinnitrat bei 25–33° in 147 Tl. 25%iger Schwefelsäure, läßt über Nacht stehen und verdünnt mit 514 Tl. Wasser. Ausbeute 55 Tl., d. s. 80,2% der Theorie (TH. EWAN und J. H. YOUNG, *Journ. Soc. chem. Ind.* **40** T, 107 [1921]). Auch Dicyandiamid ist ein geeignetes Ausgangsmaterial. Man führt es mit 61%iger Schwefelsäure bei 135–140° in Guanidinsulfat über und nitriert direkt unter 20° mit einer Mischung von 92%iger Schwefelsäure mit Salpetersäure (40° *Bé*). Ausbeute 84% der Theorie (M. D. MARQUÉYROL und P. LORIETTE, *Schw. P.* 87384 [1919]). Doch ist wohl die erst angegebene Methode ökonomischer. Nitroguanidin ist als Sprengstoff (V. RECCHI, *Chem. Ztrlbl.* **1906**, II, 1535) vorgeschlagen. Schießpulver aus Nitroguanidin und Nitrocellulose, zusammen mit einer Substanz, die ersteres löst, letzteres gelatiniert (Diacetin, Urethan, Benzaldehyd), s. G. C. HALE, F. OLSEN, *A. P.* 1 550 960 [1923]; s. auch dieselben, *A. P.* 1 547 808 [1923], 1 547 809 [1923]. Perchloratsprengstoffe unter Zusatz von Nitroguanidin s. ATLAS POWDER COMP., Wilmington, *A. P.* 1 546 307 [1924].

Dicyandiamid, Cyanguanidin, $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$ bzw. $(NH_2)_2C:N\cdot CN$, krystallisiert in Blättchen oder Tafeln vom *Schmelzp.* 207,5°. Bei 13° lösen 100 *g* Wasser 2,26 *g*, absoluter Alkohol 1,26 *g*, absoluter Äther oder Benzol 0,01 *g*. Dicyandiamid ist nicht fähig, Salze zu bilden. Zur Herstellung ist roher Kalkstickstoff das billigste Ausgangsmaterial. Man kocht 5 *kg* mit 10 *kg* Wasser $^1/_2$ h aus, läßt aus dem Filtrat das Dicyandiamid auskrystallisieren, verdünnt die Mutterlauge auf 10 *l* und kocht mit ihr erneut 5 *kg* Kalkstickstoff aus. Man gewinnt auf diese Weise 60–75% des vorhandenen Stickstoffs in Form von Dicyandiamid (J. SÖLL und A. STUTZER, *B.* **42**, 4532 [1909]). Am größten soll die Ausbeute – bei gleichzeitig größter Reaktionsgeschwindigkeit – werden, wenn man das Konzentrationsverhältnis von Cyanamid und vorhandenem Kalk in der Lösung so einstellt, daß auf 1 *Mol.* Calciumcyanamid 2 *Mol.* freies Cyanamid kommen. Dieses Verhältnis soll während des Polymerisationsvorganges durch ev. Bindung von Kalk mit Kohlendioxyd aufrechterhalten werden (G. GRUBE und J. KRÜGER, *D. R. P.* 279 133 [1913]; G. GRUBE und P. NITSCHE, *Ztschr. angew. Chem.* **27**, 368 [1914]). Über weitere Modifikationen des Verfahrens s. H. C HETHERINGTON und J. M. BRAHAM, *A. P.* 1 423 799 [1921]; *Ind. engin. Chem.* **15**, 1060 [1923]; AMERICAN CYANAMID CO., übertragen von G. BARSKY, New York, *A. P.* 1 618 504 [1923], sowie Bd. **III**, 32, daselbst auch über Vorschläge zur Verwendung.

Bestimmung von Dicyandiamid neben Cyanamid s. N. CARO, *Ztschr. angew. Chem.* **23**, 2405 [1910].

Dicyandiamidin, Guanylharnstoff, Guanidincarbonsäureamid,

$$H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \text{ bzw. } (H_2N)_2C:N\cdot CO\cdot NH_2,$$

krystallisiert aus Alkohol in Prismen mit 1 *Mol.* Krystallalkohol. *Schmelzp.* 105°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Wasser und Pyridin, unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther und Schwefelkohlenstoff. Starke Base, die Kohlensäure aus der Luft anzieht. Die Darstellung gelang schon J. HAAG (*A.* **122**, 25 [1862]) durch Eindampfen von Dicyandiamid mit Salzsäure. Besser verfährt man so, daß man in ein heißes Gemisch von 180 *g konz.* Schwefelsäure und der 3fachen Menge Wasser 300 *g* Dicyandiamid einträgt, auf $1^1/_2$ *l* verdünnt und 10′ auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen krystallisiert das Sulfat der Base aus. Sie kann mit Baryt frei gemacht und durch Eindunsten der Lösung im Vakuum isoliert werden (J. SÖLL und A. STUTZER, *B.* **42**, 4534 [1909]). Mangandioxyd und Eisenoxyd beschleunigen katalytisch die Verseifung des Dicyandiamids zum Dicyandiamidin (H. IMMENDORFF und H. KAPPEN, *D. R. P.* 257 827 [1911]). Doch ist die Ausbeute auch ohnedies gut. Direkte Darstellung aus Kalkstickstoff s. F. HOFWIMMER, *Ö. P.* 81462 [1918]).

Verwendung. Dicyandiamidin ist bekanntlich ein empfindliches Reagens auf Nickel, zu dessen Bestimmung es dienen kann (H. GROSSMANN und B. SCHÜCK, *B.* **39**, 2356 [1906]), und auf Kupfer (H. GROSSMANN und J. MANNHEIM, *Chem.-Ztg.* 42, 17 [1918]). Dicyandiamidin verbindet sich mit sauren Farbstoffen (Krystallponceau, Orange IV) unter Salzbildung. Das Nitrat der Base soll bei Herstellung gelatinöser Nitrocellulosepulver Verwendung finden (CYANIDGESELLSCHAFT M. B. H., Berlin, *D. R. P.* 205 762 [1902]).

Analytisches. Das Pikrat, von dem sich nur 0,02 *g* in 100 cm^3 Wasser lösen, dient zur quantitativen Bestimmung des Dicyandiamidins (N. CARO und H. GROSSMANN, *Chem-Ztg* **33**, 734 [1909]; H. GROSSMANN und B. SCHÜCK, *B.* **43**, 675 [1910]; J. SÖLL und A. STUTZER, *B.* **42**, 4534 [1909]). Die freie Base kann mit Schwefelsäure gegen Methylorange titriert werden (HJ. LIDHOLM, *B.* **46**, 156, 1218 [1913]).

Wichtig ist eine Gruppe von Guanidinderivaten, die zur Bekämpfung des Diabetes geeignet sind und synthetisch gewonnene, insulinartig wirkende Verbindungen darstellen. Sie sind ***Aminopolymethylenguanidine***, $H_2N \cdot (CH_2)_x \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$, und ***Polymethylendiguanidine***, $H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot (CH_2)_x \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$.

Das Agmatin, Aminobutylenguanidin, senkt zunächst deutlich den Blutzuckerspiegel, maximal um etwa 30%, um ihn bei Steigerung der Dosen zu erhöhen und schließlich wieder zu senken. Das um ein Methylen reichere Aminopentamethylenguanidin erzeugt ohne Zwischenstadium gleich dem Insulin sofort Hypoglykämie. Bei starker Senkung des Blutzuckerspiegels treten wie nach Insulingebrauch Krämpfe auf. Abweichend vom Insulin können obige Guanidinderivate auch per os genommen werden (E. FRANK, *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 1507 [1926]; *Naturwiss.* **15**, 213 [1927]). Viel wirksamer als die Aminopolymethylenguanidine sind die Polymethylendiguanidine, die 5, 6, 8 und 10 Methylengruppen aneinandergekettet enthalten. Zu ihnen gehört das Synthalin (*Schering-Kahlbaum*), das bei 199—200° schmelzende salzsaure Salz des Dekamethylendiguanidins, das am genauesten ausprobiert ist. Es wird in Dosen von 25 *mg* per os 2mal täglich gegeben und wirkt 75—100mal schwächer als Insulin, aber nachhaltiger. Es befähigt Diabetiker, etwa 40—50 *g* Traubenzucker, der ohne die Behandlung im Harn erscheinen würde, also einen nicht unbeträchtlichen Teil von Nahrungskohlenhydraten, zu verwerten. Wenn ein Diabetiker durch Diät gerade zuckerfrei geworden ist, kann er bei Gebrauch von Synthalin etwa 100 *g* Brot mehr als gewöhnlich essen, ohne Zucker auszuscheiden. In schweren Fällen muß man das Synthalin mit Insulin kombinieren, braucht aber von letzterem statt 3 nur 1 Einspritzung zu geben. Die Verhütung von Coma ist aber nur durch Insulin möglich (E. FRANK). In neuester Zeit bringen *Schering-Kahlbaum* ein Synthalin B auf den Markt, das 2 Methylengruppen mehr enthält als das frühere Synthalin. Glukhorment enthält Synthalin.

Alle genannten Guanidinderivate werden aus den Alkylendiaminen durch Einwirkung von salzsauren Alkylisothioharnstoffen gewonnen: $HN:C(NH_2) \cdot S \cdot CH_3 + H_2N \cdot CH_2 \ldots = HN:C(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \ldots + CH_3 \cdot SH$. Die Reaktion verläuft gewöhnlich sehr glatt. Die Darstellung ist Gegenstand folgender neuerer Publikationen: *Schering-Kahlbaum A. G.*, Berlin, *D. R. P.* 466 879 [1926]; *A. P.* 1 672 029 [1926]; *Schw. P.* 126 501 [1926]; *D. R. P.* 481 925 [1927]; *Poln. P.* 9367 [1927]; M. HEYN, *F. P.* 618 063 [1926]; 618 064 [1926]; F. BISCHOFF, Journ. biolog. Chemistry **80**, 345 [1928]; J. KAMAGAI, S. KAWAI, Y. SHIKINAMI und T. HOSOMO, *Chem. Ztrlbl.* **1929**. I, 1440; vgl. auch H. VAN DEN BERGH, Dissertation Leiden 1926. Über die physiologische Wirkung. s. E. STEINITZ, Therapie der Gegenwart **69**, 484 [1928]; J. GAVRILA und E. CABA, Rev. med. Romaine **1928**, 19; P. RUBINO, B. VARELA und I. A. COLLAZO, Klin. Wchschr. **7**, 2186 [1928]; M.-R. CASTEX und SCHTEINGART, Compt. rend. Soc. Biolog. **99**, 999 [1928]; S. HORNUNG, ebenda **99**, 1031 [1928]; E. P. RALLI und C. M. GUION, *Chem. Ztrlbl.* **1929**, II, 1024. Dehydrocholsäure (Decholin) verbessert die Verträglichkeit des Synthalins (*Dtsch. med. Wchschr.* **53**, 1845 [1927]). Es soll nicht verschwiegen werden, daß F. BERTRAM (*Dtsch. med. Wchschr.* **54**, 1975 [1928]) alle Guanidinderivate auf Grund ihres Wirkungsmechanismus für die Diabetestherapie ablehnt. Schließlich sei erwähnt, daß auch eine Reihe von Alkylderivaten des Biguanids, $H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$, blutzuckersenkende Wirkung zeigt (K. H SLOTTE und R. TSCHESCHE, *B.* **61**, 1390, 1398 [1928]; E. HESSE und G. TAUBMANN, A. f. exp. P. u. Ph. **142**, 290 [1929]).

Von den aromatischen Abkömmlingen des Guanidins haben viele in letzter Zeit als Vulkanisationsbeschleuniger (s. Kautschuk) Verwendung gefunden. Zwar wirken alle Arylguanidine mehr oder weniger beschleunigend auf den Vulkanisationsprozeß. Besondere Bedeutung haben aber doch nur wenige erlangt, das Phenylguanidin, in weit höherem Maße Di- und Triphenylguanidin und schließlich Di-o-tolylguanidin.

Phenylguanidin, $HN:C(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bzw. $(H_2N)_2C:N \cdot C_6H_5$, krystallisiert aus Benzol in Nadeln vom *Schmelzp.* 65°, aus Wasser mit $^1/_2 H_2O$ in Blättchen vom *Schmelzp.* 73—74°. Darstellung aus Cyanamid und salzsaurem oder salpetersaurem Anilin (MC KEE, *Amer. Chem. Journ.* **26**, 221 [1901]; KÄMPF, *B.* **37**, 1682 [1904]) beim Erhitzen in absolutem Alkohol. Die Reaktion soll in Essigesterlösung glatter verlaufen (THE ROESSLER & HASSLACHER CHEMICAL COMP., New York, *A. P.* 1 575 865

[1925]; übertragen von P. M. PAULSON). Die Darstellung aus Anilinsalz und *S*-Äthylisothioharnstoff (H. SCHOTTE, H. PRIEWE und H. ROESCHEISEN, *Ztschr. physiol. Chem.* **174**, 119 [1928]) ist unökonomisch. Verwendung als Vulkanisationsbeschleuniger s. THE ROESSLER & HASSLACHER COMP., *A. P.* 1 575 884 [1925], übertragen von C. St. WILLIAMS.

Diphenylguanidin, $HN:C(NH \cdot C_6H_5)_2$ bzw. $H_2N \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. Monokline Nadeln (aus Alkohol) vom *Schmelzp.* 148—148,5°. 100 Tl. 90%iger Alkohol lösen bei 21° 9,1 Tl.; wenig löslich in kaltem Wasser und in Äther. 100 Tl. Wasser lösen bei 20° 0,6 Tl. des Nitrats. Auch das Sulfat ist ziemlich wenig löslich in Wasser.

Zur Darstellung geht man gewöhnlich vom Thiocarbanilid (Diphenylthioharnstoff; s. Harnstoff) aus. Es geht bei Behandlung mit Ammoniak in Gegenwart von schwefelwasserstoffbindenden Substanzen (Bleioxyd, Bleiglätte) in Diphenylguanidin über (A. W. HOFMANN, *B.* 2, 460 [1869]; W. WEITH und B. SCHRÖDER, *B.* 7, 937 [1874]). Die Ausbeute ist befriedigend, wenn man Thiocarbanilid mit überschüssiger *konz.* Kalilauge übergießt, *konz.* wässeriges Ammoniak zugibt und mit 1% *Mol.-Gew.* Bleiglätte auf dem Wasserbade digeriert. Aus dem Reaktionsprodukt extrahiert man die Base mit verdünnter Salzsäure (B. RATHKE, *B.* **12**, 772 [1879]). Das so einfach scheinende Verfahren ist mannigfachsten Abänderungen unterworfen worden, um die Bildung von Nebenprodukten einzuschränken. Zwischenprodukt bei der Entbleiung ist nämlich Carbodiphenylimid, $C_6H_5 \cdot N:C:N \cdot C_6H_5$, das sich einerseits zu einer nicht mehr reaktionsfähigen Verbindung polymerisieren kann, andererseits nicht bloß mit Ammoniak zu Diphenylguanidin reagiert, sondern auch mit Wasser zu Carbanilid, mit Anilin (aus Thiocarbanilid abgespalten) zu Triphenylguanidin und schließlich auch mit Diphenylguanidin selbst zu Tetraphenylbiguanid, $HN[C(NH \cdot C_6H_5):N \cdot C_6H_5]_2$ (W. J. S. NAUNTON, *Journ. Soc. chem. Ind.* 44 T, 243 [1925]) Eine im großen bewährte Vorschrift ist: Man erwärmt 228 Tl. Thiocarbanilid mit 800 Tl. 60%igem Alkohol und 1572 Tl. 28 29%igem Ammoniak auf 45°, trägt innerhalb 1½ h 380 Tl. gepulvertes Bleinitrat bei 45° ein, erwärmt 1½ h auf 70—75°, filtriert und wäscht den Niederschlag bei 50 60° mit 60%igem Alkohol und schließlich mit Wasser nach. Das gesamte Filtrat kocht man 1—2 h und fällt die Lösung mit Natronlauge. Das Bleisulfid wird zu Bleinitrat regeneriert (*I. G., D. R. P.* 455 586 [1925]; GRASSELLI CHEMICAL CO., Cleveland, *A. P.* 1 648 184 [1924]). Ähnlich arbeitet man mit Bleiglätte, Bleicarbonat, Bleioxyd und Ammonnitrat oder anderen Ammonsalzen unter Verwendung von mehr oder weniger verdünntem Alkohol nach dem *A. P.* 1 446 818 [1922] der NATIONAL ANILIN & CHEMICAL COMP., Inc., New York, nach dem *E. P.* 223 410 [1923] der BRITISH DYESTUFFS CORP. LTD., C. J. T. CRONSHAW, W. J. S NAUNTON und St. J. GREEN, nach dem *Can. P.* 228 725 [1922] von M. L. WEISS (übertragen an DOVAN CHEMICAL CORP., Newark), nach dem *A. P.* 1 630 769 [1923] von *Du Pont*. Im allgemeinen erzielt man eine Ausbeute von etwa 85—92% der Theorie. SILESIA, VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN, IDA- UND MARIENHÜTTE bei Saarau nimmt die Entschweflung in Benzol, Toluol u. s. w. mit Ammoniak und Bleioxyd bei 2—3 *Atm.* Druck vor (*E. P.* 258 203 [1926]). Andere Verfahren ersetzen die Blei- durch Zinkverbindungen. So erhitzt die *I. G.* 300 Tl. Thiocarbanilid mit 1500 Tl. 25%igem Ammoniak, 140 Tl. Zinkhydroxyd und 50 Tl. Calciumhydroxyd 20—30 h bei 1,5 - 3 *Atm.* auf 70° und extrahiert das Diphenylguanidin schließlich mit Benzol (*F. P.* 640 017 [1927]; *E. P.* 303 044 [1927]; s. auch H. S. ADAMS, L. MEUSER, *E. P.* 199 354 [1923], übertragen an NAUGATUCK CHEMICAL CO., Naugatuck). Die COMPAGNIE DE PRODUITS CHIMIQUES ET ELECTROMÉTALLURGIQUES ALAIS, FROGES & CAMARGUE, Seine (*F. P.* 643 495) verfährt ähnlich, verwendet aber Trichloräthylen als Lösungsmittel, Zinkoxyd als Entschweflungsmittel. Man kann Diphenylguanidin zur Entfernung von Verunreinigungen aus Toluol umkrystallisieren (M. L. WEISS, *A. P.* 1 422 506 [1921]). Reinigung s. auch *Du Pont, A. P.* 1 716 081 [1924].

Neben dem beschriebenen Verfahren ist noch ein anderes, das auf A. W. HOFMANN (*A.* **67**, 129 [1848]) zurückgeht, zu technischer Ausführung gelangt. Man setzt Chlorcyan mit Anilin um: $C_6H_5 \cdot NH_2 + ClCN = C_6H_5 \cdot NH \cdot CN + HCl$; $C_6H_5 \cdot NH \cdot CN + C_6H_5 \cdot NH_2 = NH:C(NH \cdot C_6H_5)_2$. Cyananilin tritt also bei dieser Reaktion als Zwischenprodukt auf. Man verrührt 100 *kg* Anilin mit 20 *kg* salzsaurem Anilin bei 0° mit Wasser und Tetrachlorkohlenstoff, setzt 20 *kg* Chlorcyan hinzu, erwärmt 1 h im Autoklaven auf 80—100°, macht dann alkalisch und treibt das überschüssige Anilin mit Wasserdampf ab (*I. G., E. P.* 304 360 [1927]; BRITISH DYESTUFFS CORP., C. J. T. CRONSHAW und W. J. S. NAUNTON, *E. P.* 255 220 [1925]; AMERICAN CYANAMID CO., New York [R. A. HEUSER], *A. P.* 1 727 060 [1925]). Man vermeidet bei dem Verfahren den Umweg über eine schwefelhaltige Verbindung. Das auch in der Farbstoffindustrie benutzte Chlorcyan ist billig herzustellen. In der Tat wird Diphenylguanidin von einer französischen Firma nach dieser Methode hergestellt (A. HUTIN, Caoutchouc et Guttapercha **23**, 1397 [1926]).

Die Herstellung von Diphenylguanidin mit Hilfe von salzsaurem Alkylisothioharnstoff aus Anilin kommt für die Technik nicht in Betracht (*Schering, E. P.* 262 155 [1926]; H. SCHOTTE, H. PRIEWE und H. ROESCHEISEN, *Ztschr. physiol. Chem.* **174**, 119 [1928]).

Verwendung. Diphenylguanidin wird als Vulkanisationsbeschleuniger von vielen Firmen in den Handel gebracht. Von *Bayer* wurde es unter dem Namen Vulkazit D eingeführt. Die optimale Menge beträgt ½—¾% des Kautschuks, die Schwefelmenge bei der Vulkanisation 5—7%. Die Aktivierung erfolgt durch 4—5% Zinkoxyd. Für die Verwendung des Produktes ist Reinheit weit weniger

wichtig als feinste und gleichmäßige Verteilung. Über Verwendung, Aktivierung, Prüfung u. s. w. s. ANONYMUS, *Gummi-Ztg.* **1923**, 440; W. SCOTT, *Journ. Ind. engin. Chem.* **15**, 286 [1923]; L. B. SEBRELL und W. W. VOGT, *Ind. engin. Chem.* **16**, 792 [1924]; St. KRALL, ebenda **16**, 1922 [1924]; W. M. AMES, *Journ. Soc. chem. Ind.* **43** T, 117 [1924[; G. KNOTH, Kautschuk **1925**, Okt. 14; L. NOLL, *Gummi-Ztg.* **41**, 193 [1926]; s. ferner India Rubber Journ. **71**, 603 [1926]; J. P. TRICKLEY und G. J. LENK, *Ind engin. chem.* **18**, 812 [1926]).

Man hat weiter das Diphenylguanidin mit anderen Verbindungen kombiniert und kondensiert, um seine vulkanisationsbeschleunigende Kraft zu steigern u. s. w. Wir können auf diese Verfahren aber umsoweniger näher eingehen, als Erfahrungen über ihren Wert noch nicht vorliegen. Es sei daher nur verzeichnet: Darstellung von Polysulfiden des Diphenylguanidins: RUBBER SERVICE LABORATORIES CO. (übertragen von W. SCOTT), Akron, *A. P.* 1 606 321 [1924]; Dimethyl- oder Dibenzyldithiocarbonate des Diphenylguanidins: DOVAN CHEMICAL CORP., Wilmington, *A. P.* 1 521 739 [1924]; *F. P.* 590 606 [1914]; Diphenylguanidin und Hydrochinon: RUBBER SERVICE LABORATORIES CO., *A. P.* 1 688 755 [1924]; Einwirkungsprodukte auf Mercaptobenzthiazol u. s. w.: DOVAN CHEMICAL CORP., New York (übertragen von M. L. WEISS) *Can. P.* 254 167 [1925]; *A. P.* 1 546 877 [1925]; GOODYEAR TIRE & RUBBER CO., Akron, *E. P.* 278 689 [1927]; *E. P.* 300 949 [1928]; s. ferner H. P. STEVENS und Genossen, *A. P.* 1 465 743 [1920]; B. F. GOODRICH COMP., New York, *A. P.* 1 496 792; DOVAN CHEMICAL CO., *A. P.* 1 657 522 [1925].

Die Verwendung des Diphenylguanidins für sonstige Zwecke ist sehr gering. WESTERN ELECTRIC CO., Inc., New York (*A. P.* 1 673 803 [1924[) will natürliche Harze mittels der Verbindung härten. Salze des Diphenylguanidins mit sauren Farbstoffen (Sulfosäuren; Tetrabromfluorescein) lösen sich in Aceton, Methylalkohol, Essigester u. s. w. und können zum Färben von Nitrocelluloselösungen, Lacken u. s. w. dienen (*Du Pont*, *F. P.* 612 382 [1926]). Durch Nitrierung von Diphenylguanidin mit Salpeterschwefelsäure erhält man ein Hexanitroderivat, das als Explosivstoff dienen soll (J. M. JACKMAN und F. OLSEN, *A. P.* 1 547 815 [1923]).

Analytisches. Prüfung des Diphenylguanidins, das als Beschleuniger verwendet werden soll. Der alkohollösliche Teil soll nicht weniger als 94% betragen, der *Schmelzp.* soll über 142° liegen, der Wassergehalt weniger als 0,2% sein, die Asche nicht mehr als 0,8%. Das Produkt muß ohne Rückstand durch ein Sieb von 900 Maschen pro 1 cm^2 gehen. Die Verunreinigungen bestehen aus Spuren Triphenylguanidin, Tetraphenylbiguanid, Bleisalzen, Natriumverbindungen und Feuchtigkeit (T. CALLAN und N. STRAFFORD, *Journ. Soc. chem. Ind.* **43** T, 1 [1923]; G. KNOTH, Kautschuk **1925**, Okt., S. 14; s. auch die oben angeführte Literatur).

Im Jahre 1925 stellen die Vereinigten Staaten 12 047 000 lbs. Diphenylguanidin her (*Chemische Ind.* **49**, 1051 [1926]).

Triphenylguanidin, $C_6H_5 \cdot N : C(NH \cdot C_6H_5)_2$, krystallisiert in rhombischen Prismen vom *Schmelzp.* 144–144,5°; löslich in 20 Tl. absolutem Alkohol bei 0°. Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke s. F. HOLLEMAN und C. AUTUSCH, Recueil d. trav. chim. **13**, 292 [1894]. Das salzsaure Salz krystallisiert mit 1 H_2O. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 51 Tl. Wasser von 0°. Das Nitrat, wasserfrei krystallisierend, löst sich in 300 Tl. Wasser von 0°. Das Pikrat schmilzt bei 176–178°.

Die Darstellung des Triphenylguanidins aus Thiocarbanilid ist analog der des Diphenylguanidins, nur daß statt Ammoniaks Anilin verwendet wird. Die Verbindung wurde schon von A. W. HOFMANN (*B.* **2**, 458 [1869]) und F. J. ALWANY und C. E. VAIL (*Amer. Chem. Journ.* **28**, 162 [1906]) durch Kochen von Thiocarbanilid mit Anilin in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Bleioxyd oder Bleihydroxyd erhalten. Auch hier sind Nebenprodukte zu beobachten, die zum Teil dem als Zwischenprodukt entstehenden Phenylsenföl ihre Entstehung verdanken (ST. J. C. SNEDKER, *Journ. Soc. chem. Ind.* **44** T, 547 [1925]; W. J. S. NAUNTON, ebenda **45** T, 34 [1926]). In alkoholischer Lösung mit Anilin und Bleinitrat arbeitet die *I. G.* (*D. R. P.* 455 586 [1925]; s. auch GRASSELLI CHEMICAL CO., Cleveland, *A. P.* 1 648 184 [1924]). Das Verfahren wurde schon oben beim Diphenylguanidin behandelt. Mit Bleiacetat entschwefelt *Du Pont* (*A. P.* 1 662 397 [1924]). Der Ersatz des Alkohols durch Toluol, Chlorbenzol u. s. w. bedeutet einen Fortschritt, da diese Flüssigkeiten eine größere Lösungskraft für das Triphenylguanidin als Alkohol haben. Man braucht nur das Gemisch von Thiocarbanilid, Anilin und Bleioxyd mit Toluol auf 100° und schließlich bis zum Siedepunkt zu erhitzen. Das Reaktionswasser destilliert während der Operation ab, und aus der filtrierten Lösung krystallisiert das Triphenylguanidin aus (NATIONAL ANILIN & CHEMICAL COMP., Inc., New York, *A. P.* 1 466 535 [1922], übertragen von L. P. KYRIDES; *Du Pont*, *A. P.* 1 662 397 [1924]). Ein weiterer Fortschritt dürfte die Verwendung von überschüssigem Anilin selbst als Lösungsmittel sein. Man erhitzt Thiocarbanilid mit Anilin, salzsaurem Anilin und Bleicarbonat auf 110–120°, filtriert heiß und verjagt das Anilin durch Wasserdampf (BRITISH DYESTUFFS CORP. LTD., C. J. T. CRONSHAW und W. J. L. NAUNTON, *E. P.* 224 376 [1923]; s. auch GOODYEAR TIRE & RUBBER COMP., *Can. P.* 260 246 [1925], übertragen von L. B. SEBRELL). Mit Zinkhydroxyd und Calciumhydroxyd entschwefelt unter Druck die *I. G.*, wohl ohne ersichtliche Vorteile (*E. P.* 640 017 [1927]).

Außer als Beschleuniger dient Triphenylguanidin zum Schutz von Wolle, Pelzen u. s. w. gegen Mottenfraß (*Bayer*, *D. R. P.* 402 341 [1923]). Auch wird es zum Härten von natürlichen Harzen empfohlen (WESTERN ELECTRIC CO., Inc., New York, *A. P.* 1 673 803 [1924]).

Prüfung. Der *Schmelzp.* soll nicht unter 143° liegen; höchstens 1% der Substanz soll in Toluol unlöslich sein (T. CALLAN und N. STRAFFORD, *Journ. Soc. chem. Ind.* 43 T, 1 [1923]; W. J. S. NAUNTON, ebenda 44 T, 243 [1925]).

In den Vereinigten Staaten wurden 1925 494000 lbs. Triphenylguanidin fabriziert (*Chemische Ind.* 49, 1051 [1926]).

Di-o-tolyl-guanidin, $HN:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$ bzw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(NH_2):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). *Schmelzp.* 179°. Wurde schon von F. BERGER (*B.* **12**, 1855 [1879]) aus Di-o-tolylthioharnstoff mit Ammoniak und Bleiacetat gewonnen. Zur Darstellung eignen sich natürlich alle bei Diphenylguanidin angeführten Verfahren (s. auch A. C. BURRAGE, *E. P.* 279280 [1927]). Die Verwendung als Vulkanisationsbeschleuniger wird von M. L. WEISS (*Can. P.* 247133 [1924]) und *Du Pont* (*F. P.* 603890 [1925]) angegeben (s. auch W. J. S. NAUNTON, *Journ. Soc. chem. Ind.* 44 T, 244 [1925]; 45 T, 376 [1926]). Man braucht von der Verbindung weniger als vom Di- und Triphenylguanidin. Die Wirkung soll verschiedentlich durch Umformungen des Moleküls erhöht werden (RUBBER SERVICE LABORATORIES CO., *A. P.* 1606321 [1924]; *E. P.* 286749 [1926], 287001 [1926]; DOVAN CHEMICAL COMP., Wilmington, *A. P.* 1521739 [1924]). Die sonstige Verwendung der Verbindung ist nicht nennenswert. Salze mit sauren Farbstoffen sollen zum Färben von Nitrocelluloselösungen dienen (*Du Pont, E. P.* 612382 [1926]), ein Salz mit Ricinusölsulfosäure zum Weichmachen von Seide und Kunstseide (*Du Pont, A. P.* 1691994 [1925]).

Die Produktion in den Vereinigten Staaten dürfte 1927 1598000 lbs. betragen haben, der Absatz etwa ebensoviel (*Chemische Ind.* 51, 971 [1928]).

Sonstige Guanidinverbindungen als Vulkanisationsbeschleuniger. Die behandelten Verbindungen dienen in großen Mengen als Beschleuniger. Außerdem ist noch eine beträchtliche Zahl analoger Verbindungen für den gleichen Zweck vorgeschlagen worden, aber wohl nicht in nennenswertem Umfange zur Verwendung gelangt. Die Darstellung erfolgt nach den angegebenen Verfahren in sinngemäßer Abänderung. Wir nennen nur:

Di-p-tolylguanidin; Di-o-xylylguanidin; Di-m-xylyl-guanidin; Phenyl-o-tolylguanidin (A. C. BURRAGE, *A. P.* 1597233 [1923], übertragen von R. V. HEUSER); Phenyl-p-dimethylaminophenyl-guanidin, o-Tolyl-p-dimethylaminophenyl-guanidin, p-Phenetyl-p-dimethylaminophenyl-guanidin (RUBBER SERVICE LABORATORIES CO., *A. P.* 1688756, 1688757, 1688758 [1927]); Bis-p-dimethylaminophenyl-guanidin; β-Triphenylguanidin (DOVAN CHEMICAL CORP., New York, *A. P.* 1616936 [1925], übertragen von M. L. WEISS); Phenyl-di-o-tolylguanidin, Diphenyl-o-tolylguanidin (THE ATLANTIC DYESTUFF CORP., Boston; übertragen von A. C. BURRAGE JUN.), *Can. P.* 245929, 245930 [1924]; BRITISH DYESTUFFS CORP. LTD., C. J. T. CRONSHAW und W. J. S. NAUNTON, *E. P.* 224376 [1923]); Tri-o-tolylguanidin (THE ATLANTIC DYESTUFF CORP.; übertragen von R. V. HEUSER und BURRAGE, *Can. P.* 247108 (1923]; *A. P.* 1437419 [1921]); Phenyl-piperidyl-guanidin (RUBBER SERVICE LABORATORIES CO., *A. P.* 1698569 [1927]); α-Phenyl-guanyl-guanidin (E. ROMANI, Caoutchouc et Guttapercha 20, 12005 [1923]; Pentamethyl(butyl)guanidin (*I. G., E. P.* 312069 [1929]). Weitere Beschleuniger s. im *A. P.* 1575865 [1925] der RÖSSLER & HASSLACHER CHEMICAL COMP., New York; übertragen von T. M. PAULSON; s. ferner W. J. S. NAUNTON, *Journ. Soc. chem. Ind.* 44 T, 244 [1925]; 45 T, 576 [1926].

Guanidinderivate sind schließlich die ***Acoine*** (Bd. I, 166). *G. Cohn.*

Guano s. Bd. IV, 28.

Guderin (GUDERINWERKE, Berlin) ist ein neutrales Eisen-Mangan-Pepton mit 0,4% Eisen, 0,1% Mangan, etwa 4,5% Pepton. Anwendung bei Anämie und Chlorose. *Dohrn.*

Guinea-Farbstoffe (*I. G.*) sind im sauren Bade gleichmäßig aufziehende Wollfarbstoffe.

Guineaechtgrün B = Eriogrün extra, Bd. IV, 15, Guineaechtviolett 10 B und Guineaechtrot BL, 2 R dienen in erster Linie für lichtechte Modefarben.

Zu erwähnen sind ferner: Guineabraun GRL sowie RD, Guineabordeaux B, Guineacarmin B, Guinealichtblau A, AGG, SE, Guinearot 4 R, Guineaschwarz 3 Bl extra und TL extra, Guineaviolett 3 BA, 6 BA, Guineacyanin LB. Auch diese Guinea-Marken sind durchweg als gut lichtecht zu bezeichnen und finden daher in der Färberei von leichten Herren- und Damenstoffen reiche Anwendung.

Saure Triphenylmethanfarbstoffe sind:

$C_2H_5 \backslash N$ (— CH_2 — C_6H_4 — SO_3Na) — C_6H_4 — C(OH)(C_6H_5) — C_6H_4 — N / C_2H_5 (— CH_2 — C_6H_4 — SO_3Na)

Guinea-grün B, das 1883 von G. SCHULTZ und E. STRENG durch Kondensation von Benzaldehyd mit Äthylbenzylanilinsulfosäure und nachherige Oxydation erhalten wurde. *D. R. P.* 50782 (*Friedländer* 2, 47). Die Marke G ist eine Mischung mit Gelb.

Guinea-violett S 4 B entspricht Formylviolett S 4 B (*I. G.*), Bd. V, 429, und Guineaviolett 4 B der dem vorigen entsprechenden Methylverbindung.

Diese Triphenylmethanfarbstoffe haben, abgesehen von der geringeren Licht- und Alkaliechtheit, die guten Färbeeigenschaften der übrigen Guineafarbstoffe. Sie werden noch besonders viel auf Seide gefärbt. *Ristenpart.*

Gummiarten (Pflanzenschleime) sind pflanzliche Excrete, welche im Pflanzenkörper entweder als normale Bestandteile enthalten sind oder infolge von Verletzungen, also auf pathologischem Wege, entstanden sind. Nach ihrem Verhalten gegen Wasser teilt man die Gummiarten ein in eigentliche Gummiarten, die sich in Wasser ganz oder teilweise lösen, und in sog. Schleime, die darin nur zu Gallerten aufquellen. Die Gummis der Akazien und Mimosen enthalten Arabin, während das aus dem Stamme der Obstbäume, der Kirschen, Pflaumen, Aprikosen u. s. w. sich ausscheidende Gummi ein Gemenge aus Arabin und Metarabin darstellt. Als typischer Vertreter der Bassorin-Gummis gilt der Tragant.

Die natürlich im Pflanzenreiche vorkommenden Gummi- und Schleimarten bestehen meist aus den Kalium-, Calcium- und Magnesiumverbindungen der betreffenden Kohlenhydrate, aus denen letztere, bzw. ihre säureartigen Verbindungen, zur Abscheidung gelangen. Als Hauptvertreter der Gummiarten ist das Gummi arabicum anzusehen, dem der Tragant gegenübersteht. Beides sind ausgesprochen kolloide Körper, geradezu Schulbeispiele für solche, an denen man die Übergänge vom Gel zum Sol ausgezeichnet studieren kann.

Gummi arabicum. Durch Desorganisation des Stammparenchyms liefert die in den Nilländern und Senegambien heimische Acacia senegal (LINNÉ) Willdenow Gummi arabicum, das aus Wunden des Stammes als dickflüssiges Hydrosol ausfließt und durch Verdunstung des Dispersionsmittels, des Wassers, allmählich in ein farbloses oder gelblich gefärbtes, durchsichtiges, rundlich geformtes Gel übergeführt wird. Dieser Gelzustand ist reversibel, d. h. er kann durch Wasseraufnahme wieder in den Solzustand übergeführt werden, wovon man bei Herstellung der Gummi-arabicum-Lösung Gebrauch macht. Von der Größe bzw. Vollständigkeit der Reversibilität hängt teilweise die Brauchbarkeit bzw. die Güte des Gummi arabicum ab. Senegalgummi enthält durchweg mehr Unlösliches als das Kordofangummi. Schwerlösliches, zu einer Gallerte aufquellendes Gummi findet sich auch bei der Kordofanart. Dieses zwar quellbare, aber nicht lösliche Gummi ist für viele Zwecke unbrauchbar und steht deshalb auch billiger im Preise. Von Jahr zu Jahr kann man beobachten, daß unter den im Frühjahr angebotenen Mustern der neuen Ernte immer häufiger schwerlösliche Gummis vorkommen. Das ist auf die von Jahr zu Jahr immer früher einsetzende Ernte zurückzuführen. Das Gummi neuer Ernte, soweit sie von Dezember bis Ende Februar zur Verladung vom Sudan kommt, löst sich schlecht. Dies verliert sich erst in den Monaten März bis Mai, nachdem das Gummi an den Bäumen besser ausgereift ist. Vor 20—25 Jahren begann man im Sudan mit der Ernte erst in den Monaten März bis April. Erwähnt sei, daß in 60%iger wässeriger Chloralhydratlösung alle wasserlöslichen sowie ein Teil der nur quellbaren Gummisorten löslich sind.

Akaziengummi gibt es in Afrika, Indien, Australien und Amerika. Die einzelnen Akazienarten liefern jedoch ein sehr verschiedenartiges Produkt. Unter

den afrikanischen Sorten befinden sich die besten Gummis. Das *D. A. B.* versteht unter Gummi arabicum das aus den Stämmen und Zweigen ausgeflossene, an der Luft erhärtete Gummi von Acacia senegal und einigen anderen afrikanischen Acacia-Arten; jedoch ist das Kordofangummi die beste Sorte. Kordofan liegt westlich vom Weißen Nil zwischen dem 10. und 15.° n. Br. In dem Bezirke Bara Tajara el Obeïd in Kordofan besteht etwa $^1/_3$ des lichten Buschwaldes aus Gummi-Akazien. Die Bäume werden nach der Regenperiode, also vom Oktober an, angeschnitten und das Anschneiden bis zum Februar fortgesetzt. Das Anschneiden regt die Gummiproduktion an. Bei kühlem Wetter kann nach 60 Tagen das erste Gummi gesammelt werden, bei warmem Wetter früher. Man läßt das Gummi 2 Wochen am Baum zum Erhärten hängen. Vor dieser Zeit ist die sog. Träne im Innnern noch flüssig, läuft beim Sammeln aus und hinterläßt hohle Schalen, die leicht zerbrechen. Das natürlich aus den nichtangeschnittenen Stämmen austretende Gummi ist dunkler und deshalb weniger wertvoll. Auch das Senegalgummi Senegambiens stammt wie das Kordofangummi hauptsächlich von Acacia Senegal, das die Franzosen, die den Senegalgummihandel in Händen haben, unterscheiden in „gommes du bas du fleuve", vom Unterlauf des Senegal, und die „gommes du haut du fleuve" vom Oberlauf. Unter „östlichem Gummi arabicum" versteht man das Gummi verschiedener östlich vom Weißen Nil gelegener Länder, wozu folgende Handelssorten gehören: Sennaargummi, Gedarefgummi, Ghezirehgummi, Talhgummi, Somaligummi, Adengummi und Geddagummi. Ferner ist zu nennen das Capgummi und das Orange-River-Gummi, welches besonders von der im Hererolande weit verbreiteten Acacia horrida Willd. gesammelt wird. Das in den früheren deutschafrikanischen Kolonien gesammelte Gummi konnte wegen seiner nicht einwandfreien Qualität zu keiner größeren Handelsbedeutung gelangen. Das indische Akaziengummi stammt aus den Wüsten im Nordwesten Vorderindiens, das Gummi von Sind (Karachigummi) von Acacia Senegal und Acacia arabica, das Ghattigummi von Acacia arabica und von Anogeissus latifol. Das von letzterem Baume stammende Ghattigummi ist Ghati von Bombay, welches in großen Mengen ausgeführt wird. Bestes Kordofangummi bildet rundliche, seltener wurmförmige, helle, weißliche oder höchstens gelbliche Stücke verschiedener Größe, die außen matt und von zahlreichen Rissen durchzogen sind und leicht in kleinmuschelig-eckige, scharfkantige, glasglänzende, zuweilen leicht irisierende Fragmente brechen. Das Senegalgummi ist meist ganz schwach blaßrötlich, was besonders bei Beobachtung einer größeren Masse hervortritt, und zeigt weniger Risse; wurmförmige Stücke sind bei ihm häufiger. Während die Risse beim Kordofangummi stets bis in tiefere Schichten reichen, sind sie beim Senegalgummi auf eine oberflächliche Schicht beschränkt, wodurch sich selbst die besten Sorten Senegalgummi von dem Kordofangummi unterscheiden lassen. Mikroskopisch zeigen die Fragmente des Gummipulvers bisweilen eine leichte Streifung und bei beginnender Lösung Körnelung; eine eigentliche Struktur, etwa wie beim Tragant, oder Zellwandreste sind nicht vorhanden. Nur selten finden sich in den guten Sorten kleine Stärkekörner oder mit Stärke erfüllte Rindenzellen. Die Bezeichnung „arabicum" bedeutet übrigens nicht, daß Arabien das Land ist, in dem das Gummi gewonnen wird, sondern es bedeutet, daß — allerdings im Altertum und Mittelalter — das Gummi auf dem Handelswege über Arabien nach den Ländern Europas gelangte.

Das Gummi arabicum besteht im wesentlichen aus den sauren Calcium-, Magnesium- und Kaliumsalzen der Arabinsäure. Beim Veraschen verbleibt ein etwa 3—4% betragender, aus Calcium-, Magnesium- und Kaliumcarbonat bestehender Aschenrückstand.

Zur Herstellung der Arabinsäure säuert man die wässerige Gummilösung mit Salzsäure stark an und setzt unter gutem Rühren 96%igen Alkohol hinzu. Es fällt sofort Arabinsäure aus, die durch wiederholtes Auflösen in Wasser, Ansäuern mit Salzsäure und Fällen mit Alkohol in reinem Zustande als weißes amorphes Pulver gewonnen werden kann. Man kann die Arabinsäure

nach GRAHAM auch durch Dialyse der mit Salzsäure versetzten Gummilösung gewinnen, wobei reine Arabinsäure auf dem Dialysator zurückbleibt. Der Arabinsäure, auch Arabin genannt, werden folgende Formeln gegeben: $(C_{12}H_{22}O_{11})_n$ bzw. $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot H_2O$, bei 120° getrocknet $C_6H_{10}O_5$; $C_{89}H_{142}O_{74}$ oder $C_{91}H_{142}O_{74}$. Das *Mol.-Gew.* der Arabinsäure ist sehr groß (über 2000); sie löst sich nur, wenn sie feucht ist, leicht in Wasser; trocken quillt sie in Wasser nur langsam auf. Die wässerige Lösung reagiert sauer und dreht die Polarisationsebene nach links (die aus Stärke künstlich hergestellten Stärkegummis drehen rechts); das Drehungsvermögen wird sehr verschieden angegeben: −25,5° bis −98,5°. Durch Erhitzen über 100° geht die Arabinsäure in Metarabinsäure über, die in Wasser nur froschlaichartig aufquillt und sich nicht löst. Bei höherem Erhitzen entsteht Furol, beim Erhitzen mit Kalk viel Aceton neben wenigen Furanderivaten, mit Salpetersäure Schleimsäure und durch Destillation mit starker Salzsäure Furol. Bei der Hydrolyse der Gummis und der Arabinsäuren entstehen neben Gummisäuren Pentosen und Hexosen; sie enthalten also Hexosopentosane. Da jedoch bei derselben Handelssorte wechselnde Mengen der Zucker entstehen, so schloß man daraus, daß es verschiedene Arabinsäuren gibt oder wechselnde Gemenge vorliegen. Die wechselnden Mengen Zucker führe ich auf verschiedene Reifungsgrade des Gummis und auf wechselnde Enzymaktivität zurück. Nach den neuesten Untersuchungen von F. WEINMANN (*B.* **62**, 1637 [1929]) konnte aus Kordofangummi d-Glykuronsäure in reinem Zustande hergestellt werden. Durch kurze Hydrolyse mit 0,5-*n*-Salzsäure entsteht eine Gummisäure, in welcher d-Glykuronsäure an Galaktose gebunden ist. Aus dieser Gummisäure läßt sich die d-Glykuronsäure durch energische Hydrolyse einfach und in guter Ausbeute rein darstellen.

Die Anwendung des Gummi arabicum ist recht vielseitig. Technisch wird es als Klebmittel (s. d.) und als Appreturmittel (Bd. **I**, 537) benutzt. In der chemischen Technik wird Gummi arabicum benutzt bei der Herstellung von Farben, Zündhölzern, Tinte und als Schutzkolloid für kolloide Metalle besonders auch in der photographischen Technik. In der Pharmazie und Medizin verwendet man Gummi arabicum als einhüllendes Mittel für gewisse, besonders für ätzende Arzneimittel, vor allem auch zur Herstellung von Ölemulsionen. In jüngster Zeit spielt Gummi arabicum eine bedeutsame Rolle als Blutersatzflüssigkeit, u. zw. gelangte man zu einem überraschenden Resultate mit einer elektroosmotisch gereinigten Lösung, die z. B. bei der Katze 70% Blut ersetzen kann (vgl. RYUKI UEKI, Arch. f. exp. Pathologie u. Pharmakologie **104**, 239 [1924] und K. SCHULZ, Beitr. z. Physiologie **2**, 251 [1924]). Gummi arabicum ist ein gutes Nahrungsmittel; die Verbrennungswärme der Arabinsäure beträgt etwa 4000 *Cal.* für 1 *g*. Die Eingeborenen Afrikas verzehren das Gummi. Im Somaliland dient es auf langen Märschen oft als einzige Nahrung; frisches vom Baume gebrochenes Gummi stillt auch den Durst.

Die fabrikmäßige Herstellung von Lösungen macht keine Schwierigkeiten. Gelöst wird bei gewöhnlicher Temperatur, als Lösungsgefäß bevorzugt man rotierende Trommeln; filtriert wird durch geeignete Tücher entweder bei normalem Druck oder in Vakuumapparaten.

Zur Wertbestimmung des Gummis genügt, der vielseitigen Anwendungsfähigkeit entsprechend, nicht eine einzelne Methode; erst der Vergleich des Ausfalles verschiedener Untersuchungsverfahren ergibt die nötigen Anhaltspunkte zur Beurteilung. Man stellt zunächst eine rein praktische Klebeprobe mit der wässerigen Lösung an. Eine beachtenswerte Methode zur Bestimmung der Klebefähigkeit hat O. FROMM (*Ztschr. analyt. Chem.* **40**, 143−168 [1901]) ausgearbeitet. Er tränkt Filtrierpapier von guter, bestimmter Saugfähigkeit und bekannten Festigkeitseigenschaften mit der betreffenden Gummilösung, trocknet und prüft dann das mit Gummi gewissermaßen geleimte Papier von neuem auf seine Festigkeitseigenschaften. So zeigt sich eine Zunahme der Festigkeitszahlen, deren Größe als ein Maß der Klebefähigkeit angesehen werden kann. Eine sehr wichtige Methode ist die Bestimmung des Viscosität der Gummi-arabicum-Lösung, wozu man irgend ein geeignetes Viscosimeter benutzt. Normale Gummilösungen sind sehr viscos. Die Viscosität reagiert auf die kleinsten Veränderungen im Zustande eines Kolloids, so daß eine niedrige Viscositätszahl auf irgend welche Unregelmäßigkeit hindeutet und zu näherer Untersuchung Veranlassung gibt. BEAM, der das Torsionsviscosimeter von DOOLITTLE benutzte, fand bei 32,2° die Viscosität einer 10%igen Lösung von „Cordofan hard" zu 94−112, diejenige einer 20%igen Lösung zu 93,5−111, die einer 20%igen Lösung von „Cordofan softer" zu 87,5−92. Bei einer 10%igen Senegalgummilösung wurde die Zahl 83−89, bei einer 20%igen Lösung 92,5−104 gefunden. Bei Zimmertemperatur bereitete Lösungen haben eine größere Viscosität als heißbereitete gleicher Konzentration; bei längerem Aufbewahren der Lösung verringert sich die Viscosität. O. FROMM (l. c.) stellt auch die Menge des unlöslichen Teiles des Gummis fest und bestimmt den Säuregrad einer Gummilösung von $D = 1{,}035$ durch Titration mit $n/_{20}$-Lauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator. Charakteristische Werte würde auch die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration liefern. Das Deutsche Arzneibuch gibt verschiedene Identitäts- und Reinheitsprüfungen an.

Das Prunoideen-Gummi ist das an Cerasin reiche Gummi verschiedener Amygdalaceen, welches teilweise in Wasser löslich ist. Die Bildung des Prunoideen-

Gummis erfolgt in Gummiparenchymzellen, die sich infolge Verwundung des Cambiums im Jungholz, aber auch in der Rinde bilden. Prunoideen-Gummi ist blaßgelb bis rötlichbraun, doppeltbrechend, hat glänzende, muschelige Bruchflächen und ist außen meist trübe. Es enthält 13—14% Wasser und 2—3,5% Asche. Während sich alle Arabingummis in 60%iger wässeriger Chloralhydratlösung lösen, hinterlassen die Cerasingummis ein gequollenes Gel. Durch eine 1%ige Natronlauge und 2,5%ige Sodalösung löslich gemachtes Kirschgummi wird als Kunstgummi bezeichnet. Außer in der Kattundruckerei finden die Prunoideen-Gummis kaum eine technische Verwendung.

Zu den in Wasser quellenden, sich aber nicht darin lösenden Gummis gehört der bassorinhaltige Tragant. Es ist der aus dem Mark der Stammorgane von zur Familie der Papilionaceen gehörigen Astragalusarten Kleinasiens, Syriens, Kurdistans, Persiens und Armeniens freiwillig ausgetretene, an der Luft erhärtete Schleim. Er besteht aus blattartigen, band- oder sichelförmigen, flachen, weißen oder gelblichweißen, durchscheinenden, nur etwa 1—3 *mm* dicken und mindestens 0,5 *cm* breiten, oft gestreiften Stücken hornartiger Beschaffenheit. Tragant ist geruchlos und schmeckt fade und schleimig. Kolloidchemisch gesprochen, ist Tragant ein aus einem Sol durch Eintrocknen an der Luft entstandenes Gel, das aber durch Wasseraufnahme nur bis zum Zustande der Gallerte, nicht aber bis zum Solzustande reversibel ist. Beim Entstehen des Tragantschleims im Mark der Pflanze durch Bildung von Schleimmembranen findet also eine chemische Umwandlung, eine Metamorphose, statt; Tragant ist demnach kein Sekret. Reste von Zellgewebe, die sich häufig im Tragant finden, bestätigen diese Ansicht. Das den Tragant vorwiegend bildende Polysaccharid Bassorin entspricht der Formel $(C_{11}H_{20}O_{10})_n$. Tragant klebt nicht im eigentlichen Sinne, aber er bindet, wenn eingetrocknet, sehr gut. Man kann unlösliche Pulver mit Tragantschleim in Suspension erhalten. 1 Tl. Tragant besitzt die Bindekraft von 12—15 Tl. Gummi arabicum. Tragant wird zur Appretur von Kattunen, Seidenwaren und Spitzen, zur Herstellung von Dampffarben im Zeugdruck und in der Zuckerbäckerei verwendet. In der Pharmazie wird er zur Herstellung von Emulsionen benutzt.

Literatur. LIESEGANG, Kolloidchemische Technologie. Dresden und Leipzig 1926. — TSCHIRCH, Handbuch der Pharmakognosie. Leipzig 1912. *O. Rammstedt.*

Gummiharze s. Bd. **II**, 81.

Guttapercha s. Kautschuk.

Guttaplaste (BEIERSDORF & CO. A. G., Hamburg) sind Guttaperchapflaster-Mulle, die genau dosierte Mengen von Arzneistoffen wie Borsäure, Zinkoxyd, Phenol u. s. w., enthalten. *Dohrn.*

Gyneclorina (*Heyden*) ist ein für gynäkologische Zwecke bereitetes Chloramin (Bd. **I**, 192) zu Vaginalspülungen; leicht lösliche Tabletten. *Dohrn.*

Gynergen (*Sandoz*) ist weinsaures Ergotamin. Verwendung in der Gynäkologie wegen der uteruskontrahierenden, blutstillenden Wirkung. In Tabletten und in Lösung. *Dohrn.*

Gynocardiaöl ist der handelsübliche, fälschliche Name für Chaulmoograöl, Chaulmugraöl. Es ist das fette Öl der Samen von Hydnocarpus Kurzii Wrbg. (Taraktogenes Kurzii), heimisch in Burma. Früher hat man irrtümlich Gynocardia odorata Brown (Chaulmoogra odorata Roxb.) bzw. G. Prainii Desprez, Indien, für die Stammpflanze gehalten (M. RAKUSIN und G. FLIER, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **47**, 1848 [1915]). Die Samen enthalten 38—40%, geschält etwa 55—60% Öl, von dem $^3/_4$ durch Auspressen, der Rest durch Extraktion mit Lösungsmitteln gewonnen wird. Das Handelsöl bildet eine gelbliche, dicke oder halbfeste Masse.

Kennzahlen nach neuesten Angaben (C. NAEGELI und G. STEFANOWITSCH, *Helv. Chim. Acta* **11**, 609 [1928]) sind: *Schmelzp.* 29–31°; D^{35}_{35} 0,9521; n^{29}_{D} 1,4779; $[\alpha]^{17,5}_{D}$ + 55,16°; *S. Z.* 14,76; *V. Z.* 197,2; *J. Z.* 98,11. H. C. BRILL und R. R. WILLIAMS (*Chem. Ztrlbl.* **1923**, I, 546) geben an: D^{30} 0,9471; n_D 1,4751; $[\alpha]_D$ + 50,81; *S. Z.* 6,79; *V. Z.* 200,4; *J. Z.* 102,4. Die Kennzahlen von Preßöl und Extraktionsöl (E. PERROT, Boll. chim. Farmac. **66**, 610 [1927]) weichen nur unwesentlich voneinander und auch nicht erheblich von den letztgenannten Zahlen ab. Weiteres über Vorkommen, Ölausbeute, Kennzahlen u. s. w. von Ölen der Chaulmoogragruppe findet man bei G. A. PERKINS und A. A. CRUZ (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 2549) und E. ANDRÉ (*Compt. rend. Acad. Sciences* **181**, 1089 [1925]). Älteres Öl löst sich in *konz.* Schwefelsäure mit grasgrüner, im auffallenden Licht mit rotvioletter Farbe. Frisches Öl zeigt diese Reaktion nicht. Sie läßt sich aber durch Benzoylsuperoxyd hervorrufen (A. LIFSCHÜTZ, *Chem.-Ztg.* **45**, 1264 [1921]). Die katalytische Reduktion des Chaulmoograöls bewirkt Verschwinden der optischen Aktivität und anscheinend auch Abnahme der Giftigkeit (F. F. NORD und G. G. SCHWEITZER, *Biochem. Ztschr.* **156**, 269 [1925]). Die entölten Samen dienen als Fischgift, da sie bei Berührung mit Wasser Blausäure abspalten.

Das fette Öl enthält außer Albuminoiden und Phytosterin Glyceride der Palmitin- und Arachinsäure und als wirksame Bestandteile Glyceride charakteristischer ungesättigter Säuren, Chaulmoograsäure („Gynocardsäure") und Hydnocarpussäure, von denen die erstere am genauesten erforscht ist. Sie entspricht der Formel:

$$\begin{matrix} CH = CH \\ | \qquad\quad \rangle CH\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$$

Sie wird durch Verseifung des Fettes erhalten und durch Vakuumdestillation gereinigt. Die Darstellung ist mühsam und die Ausbeute gering (15,3%) (C. NAEGELI und G. STEFANOWITSCH, *Helv. Chim. Acta* **11**, 609 [1925]). Reine Säure kann auch durch fraktionierte Krystallisation der Rohsäuren aus Alkohol oder mittels des Kupfersalzes erhalten werden (A. L. DEAN und R. WRENSHALL, *Journ. Amer. chem. Soc.* **42**, 2626 [1920]; I. OSTROMYSSLENSKI und A. BERGMANN, *Journ. Russ. phys. chem. Ges.* **47**, 31 [1915]). Weiße Blättchen, leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien. *Schmelzp.* 67,5–68,5°; Kp_{145} 235°; $[\alpha]_D$ + 61° 50′; *S. Z.* 198,6; *J. Z.* 99,7. Ein vorzügliches Material zur Gewinnung der Säure ist auch das Gorliöl, aus den Samen des afrikanischen Strauches Oncoba echinata (Flacourtiaceae) mit Äther extrahiert. Kennzahlen des Öles: *Schmelzp.* 40–42°. D^{32} 0,9286; n^{31}_{D} 1,4740; $[\alpha]_D$ + 56° 10′; *V. Z.* 184,5; *J. Z.* 98. Das Öl enthält etwa 80% Chaulmoograsäureglycerid, neben Palmitinsäure- und Gorlisäureglycerid (E. ANDRÉ und D. JONATTE, *Bull. Soc. chim. France* [4] **43**, 347 [1928]). Die Alkalisalze der Chaulmoograsäuren sind typische Seifen, wenig löslich in Wasser. Das Kupfersalz der Säure existiert in einer α- und β-Form. Nur erstere ist therapeutisch wirksam. Letztere ist ein Polymeres der α-Form (I. OSTROMYSSLENSKI und A. BERGMANN, a. a. O.).

Von Derivaten der Säure sei noch das Glycerid, Trichaulmoogrin, erwähnt, aus der reinen Säure durch Veresterung mit Glycerin dargestellt. *Schmelzp.* 45°; D^{46}_{D} 0,9437; n^{36}_{D} 1,4764; $[\alpha]_D$ + 54° 50′; *V. Z.* 190,6; *J. Z.* 87,0 (E. ANDRÉ und D. JONATTE, a. a. O.). Der Methylester der Chaulmoograsäure, Kp_{738} 320–330°, wird aus ihr mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff erhalten (I. OSTROMYSSLENSKI und A. BERGMANN); der Äthylester hat Kp_{13} 218–220° (E. ANDRÉ und D. JONATTE).

Hydnocarpussäure, aus dem dem Chaulmoograöl sehr ähnlichen Öl von Hydnocarpus venenata rein isoliert, schmilzt bei 59–60°; $[\alpha]^{30}_{D}$ + 67,26° (H. C. BRILL, *Chem. Ztrlbl.* **1917**, I, 415).

Die physiologische Untersuchung des Öles ist oft vorgenommen worden. Über die Giftwirkung s. eingehende Versuche von B. E. READ (Journ. Pharm. Exp. Therapeutics **24**, 221; *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 717). Das Öl wirkt stark entwicklungshemmend auf Tuberkelbacillen. Diese Wirkung ist auch den besprochenen Säuren eigen, deren Natriumsalze noch in einer Verdünnung von 1 : 100 000 Tuberkel- und Leprabacillen abtöten (E. L. WALKER und M. A. SWEENEY, Journ. of infect. dis. **26**, 238 [1920]; *Chem. Ztrlbl.* **1921**, I, 158; O. SCHÖBL, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 2527). Besonders Lepra, aber auch Tuberkulose und Syphilis sind der Behandlung mit Chaulmoograöl und seinen Derivaten zugänglich (vgl. G. A. PERKINS, Arzneien zur Behandlung des Aussatzes. *Chem. Ztrlbl.* **1923**, IV, 480). Chaulmoograöl wird neuerdings viel mit Antimonverbindungen, z. B. antimondithioglykolsaurem Natrium, Antimontrithioglykolsäuretriamid und -trimethylester, ferner mit Sulfoform, Stibenyl, Stibosan, Luargol kombiniert (G. M. DYSON, Pharmac. Journ. **121**, 596 [1928]).

Verwendung der Natriumsalze der Chaulmoograölsäuren gegen Lepra s. *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 362; gegen Tuberkulose: F. GREENBAUM, *Österr. Chemiker-Ztg.* **28**,

108 [1925]. Die Salze werden zweckmäßig in Form keratinierter Pillen verabreicht. Tierversuche s. M. OHARA, Ber. ges. Physiol. **13**, 368; *Chem. Ztrlbl.* **1922**, III, 636.

Kupfersalz der Chaulmoograsäure gegen Lepra und Tuberkulose (s. I. OSTROMYSSLENSKI, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **47**, 335 [1915]).

Antileprol (*Bayer, D. R. P.* 216092 [1908]) ist der Äthylester der Chaulmoograölsäuren. D^{15} 0,905 – 0,915. 2 – 5 *g* in Gelatinekapseln gegen Lepra. Hyrgenol ist der Ester in keratinierten Kapseln (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 362).

Über jodiertes Chaulmoograöl s. A. VALENTI, Ber. ges. Physiol. **29**, 492 [1915].

Schließlich sei noch erwähnt, daß man die Erdmetallsalze der Chaulmoograölsäuren zum Schutz gegen Insekten (Motten), Mollusken, Schimmel, Fäulnis empfohlen hat (S. W. KENDALL, *E. P.* 247 242 [1924]; *F. P.* 603 552 [1924]).

G. Cohn.

Gynormon (LAVES, Hannover) enthält Extrakt von Ovarien und Hypophysenvorderlappen, dazu Cholin und andere parasympathisch wirkende Stoffe. Anwendung in der Gynäkologie bei Ausfallserscheinungen. Zur Injektion und in Tabletten.

Dohrn.

H

Haarfärbemittel s. Kosmetik.

Hafnium, *Hf*, Ordnungszahl 72, Atomgewicht 178,6, 179 ± 5,4; (V. HASSEL und H. MARK, Ztschr. f. Physik **27**, 89 [1924]), ist ein noch wenig untersuchtes Metall (*D* 13,07), dargestellt durch Reduktion von Kalium-Hafniumhexafluorid mit Natrium (G. v. HEVESY und V. BERGLUND, Kopenhagener Akad.-Ber. **6**, 51 [1925]). Das Element wurde von G. v. HEVESY und D. COSTER entdeckt und nach Hafnia, d. i. Kopenhagen, benannt (*Nature* **111**, 79 [1923]). Dieser Name wurde auch von der Deutschen Atomgewichts-Kommission (*B.* **57** A, II [1924]) angenommen. Prioritätsansprüche von G. URBAIN (Chemistry and Ind. **42**, 764 [1923]; s. auch ANONYMUS, ebenda **42**, 784 [1923] und B. BRAUNER, ebenda **42**, 884 [1923]) sind unbegründet. Hafnium hat seinen Platz im periodischen System neben Titan, Zirkon und Thor. Namentlich mit dem Zirkon zeigt es in allen seinen Verbindungen eine verblüffende Ähnlichkeit.

Bei keinem Element hat man so frühzeitig wie beim Hafnium eine technische Verwendbarkeit ins Auge gefaßt. Deshalb sind alle nur denkbaren Darstellungsverfahren, die im wesentlichen immer die Trennung des Hafniums vom Zirkon bezwecken, unter Patentschutz gestellt worden. Es ist die Firma NAAMLOOZE VENNOTSCHAP PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, Eindhoven, die der Ausbeutung des Hafniums ein so großes Interesse entgegenbringt. In ihrem Laboratorium und offenbar auch mit ihrer finanziellen Unterstützung ist ein großer Teil der von G. v. HEVESY und Mitarbeitern veröffentlichten Arbeiten ausgeführt worden.

Vorkommen. Zirkonfreie Mineralien enthalten kein Hafnium. Dieses ist andererseits ein steter Begleiter des Zirkons. Es gibt kein Mineral, in dem Hafnium vorherrschender Bestandteil ist. In ganz seltenen Fällen, u. zw. nur in Mineralien mit geringem Zirkongehalt, finden sich beide Elemente in ungefähr gleichem Verhältnis. In keinem Falle aber betrug der Hafniumoxydgehalt weniger als etwa ½% des untersuchten Zirkonoxyds. Der Hafniumgehalt der Erdkruste wird auf 1 : 100 000 geschätzt (D. COSTER und G. HEVESY, *Nature* **111**, 252 [1923]). Der Gehalt an Hafniumoxyd beträgt im Cyrtolit (New York) 5,5%, Alvit (Kragerö) 4,6%, Naegit (Japan) 3,5%, Malakon (Madagaskar) 3,4%, Zirkon (Ceylon) 2,7%, Malakon (Hitterö) 2,6%, Zirkon (Nord-Karolina) 2,1%. In zahlreichen Zirkonen anderer Herkunft ist im allgemeinen etwa 1% Hafniumoxyd gefunden worden. Auch historische Zirkonpräparate enthalten mehr oder weniger große Anteile von Hafnium (G. v. HEVESY, *Nature* **123**, 384 [1924]). Die hafniumreichsten Mineralien, wie Alvit und der ihm sehr ähnliche Cyrtolit, enthalten nicht unbeträchtliche Mengen Uran und Thor und sind deshalb stark radioaktiv, so daß man einen indirekten und rohen Zusammenhang von hohem Hafniumgehalt und Radioaktivität erkennen kann (G. v. HEVESY und V. THAL JANTZEN, *Chem. News* **130**, 179 [1925]). Über den Gehalt von Zirkonmineralien an Hafnium s. D. COSTER und G. v. HEVESY, *Nature* **111**, 182 [1923]; V. M. GOLDSCHMIDT und L. THOMASSEN, *Chem. Ztrlbl.* **1923**, I, 1006; G. v. HEVESY und V. THAL JANTZEN, *Journ. Chem. Soc. London* **123**, 3218 [1923]; *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **133**, 113 [1924]; **136**, 387 [1924]; *Chem. News* **128**, 341 [1924]; G. v. HEVESY und J. BÖHM, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **164**, 69 [1927]; O. I. LEE, Chem. Rewiew 5, 17 [1928].

Darstellung. Wie bereits erwähnt, haben alle Verfahren zur Darstellung von Hafniumverbindungen die Trennung vom Zirkon zum Ziel. Ausgangsstoffe sind Alvit, Malakon, aus indischem Zirkonsand gewonnenes Zirkonoxyd u. s. w. Ein gutes Verfahren zur Gewinnung von hafniumhaltigem Zirkonoxyd ist: Man schmilzt die Erze in Graphittiegeln mit der fünffachen Menge Kaliumbisulfat, gießt die noch heiße Schmelze in Wasser, fällt aus dem Filtrat mit Natronlauge die Metallhydroxyde aus, löst sie nach dem Auswaschen in Salzsäure und dampft die Lösung ein. Die

Oxychloride des Zirkons und Hafniums werden von den übrigen Metallchloriden durch Waschen mit alkoholischer Salzsäure befreit. Dann fällt man mit Ammoniak die Hydroxyde der beiden Metalle wieder aus. Darstellung des Hydroxydgemisches aus dem Gemisch der Phosphate, das aus stark saurer Lösung des aufgeschlossenen Erzes mit Phosphorsäure gefällt wird, s. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, *D. R. P.* 421 845 [1923]; *Schweiz. P.* 113 737 [1924]; *Austr. P.* 20596 [1924]. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene hafniumhaltige Zirkonhydroxyd oder -oxyd wird in Flußsäure unter Zusatz der berechneten Menge Ammoniak oder Ammoniumfluorid gelöst. Man erhält die Ammonhexafluorid-Doppelsalze in schönen Krystallen. Man unterwirft sie, ihren Löslichkeitsunterschied (s. S. 99) ausnützend, einer systematischen fraktionierten Krystallisation in ähnlicher Weise, wie man bei der Trennung der seltenen Erden (Bd. **IV**, 439) verfährt. Man beseitigt stetig das leichter lösliche Ammoniumzirkonfluorid und reichert in gleichem Maße das Hafniumsalz in der Lösung an. Wenn etwa 90% des Ausgangsmaterials beseitigt sind, geht man zweckmäßig zu dem schwerer löslichen Kaliumhexafluorid-Doppelsalz über, nunmehr in Ebonitgefäßen arbeitend, bis man schließlich Präparate von 100% Hafniumoxydgehalt erhält. Im ganzen waren 650 Fraktionierungen erforderlich, um ein Salz von 99% Hafniumgehalt mit 1% Zirkongehalt zu erzielen. Das Verfahren dürfte das beste z. Z. bekannte sein (G. V. HEVESY und V. THAL JANTZEN, *Chem. News* **127**, 353 [1923]; PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, *E. P.* 220 358 [1923]; vgl. dieselbe Firma, *F. P.* 569 016 [1923]; J. H. DE BOER und E. A. VAN ARKEL, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **141**, 289 [1924]; G. V. HEVESY und E. MADSEN, *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 228 [1925]). SIEMENS & HALSKE-AKT.-GES., Siemensstadt (*D. R. P.* 446 489 [1926]) verwenden Methyl- und Äthylalkohol zur Reinigung der Ammoniumdoppelfluoride.

Ein zweites, gleichfalls erfolgreiches Trennungsverfahren vermeidet die Krystallisation und ersetzt sie durch die fraktionierte Fällung von Phosphaten und komplexen Phosphaten. Im Gegensatz zu der vorbeschriebenen Methode reichert sich bei diesem Verfahren das Hafnium in den ersten Fraktionen an. Das Arbeiten mit den voluminösen Niederschlägen ist allerdings weniger angenehm als das Krystallisieren. Praktisch ist die fraktionierte Fällung der Zirkon-Hafniumphosphate aus oxalsaurer Lösung. Wenn man ein Zirkonphosphat mit 2% Hafniumgehalt mit so wenig Oxalsäurelösung übergießt, daß sich nicht alles löst, z. B. 7 *kg* Phosphat in Teigform mit 45 *l* heißem Wasser und $4^1/_2$ *kg* Oxalsäure, so enthält der ungelöste Anteil schon 3—4% Hafnium. Oder man löst das gesamte Phosphat in kalt gesättigter Oxalsäurelösung und fällt mit Salzsäure eine Fraktion aus, die nunmehr mit ungenügender Menge Oxalsäurelösung ausgezogen wird. Aus dem Filtrat kann dann mit Salzsäure eine Fraktion mit 5% Hafniumgehalt ausgefällt werden u. s. w. bei Verwendung von 100 *kg* eines Zirkonpräparats mit weniger als $^1/_2$% Hafnium ergab die 26. Fraktion praktisch reines Hafniumphosphat (96,5%ig). Zweifellos ist ein hoher Grad von Geschicklichkeit zu so erfolgreicher Arbeit erforderlich (J. H. DE BOER und A. E. VAN ARKEL (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **148**, 84 [1925]; J. H. DE BOER, ebenda **150**, 210 [1925]; **165**, 1 [1927]; PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, *D. R. P.* 421 845 [1923]; *F. P.* 600 122 [1925]).

Gut und rasch fördernd scheint auch die fraktionierte Fällung der Phosphate aus der Lösung in *konz.* Schwefelsäure mit Wasser zu sein (J. BARDET und C. TOUSSAINT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **180**, 1936 [1925]; PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, *E. P.* 258 243 [1926]; J. H. DE BOER, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **165**, 16 [1927]).

Wir können die zahlreichen anderen Verfahren, die zur Trennung des Hafniums vom Zirkon und zur Reindarstellung dienen bzw. vorgeschlagen worden sind, nicht besprechen, zumal die wichtigsten Arbeiten über Hafnium und seine Verbindungen mit Präparaten gemacht wurden, die ausschließlich nach den oben beschriebenen Verfahren gewonnen wurden. Wir müssen uns damit begnügen, auf die Patentschriften und sonstigen Veröffentlichungen hinzuweisen. Patentnehmerin ist in den weitaus meisten Fällen PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN. Erfinder sind fast immer die oft zitierten V. HEVESY, D. COSTER, J. H. DE BOER, A. E. VAN ARKEL, selten andere Forscher. Auch die Firma SIEMENS & HALSKE, Siemensstadt, tritt als Patentnehmer auf. Auffallend ist die geringe Zahl deutscher und amerikanischer Patente: SIEMENS & HALSKE, *D. R. P.* 433 218 [1924]; 437 352 [1924]; PHILIPS'

GLOEILAMPENFABRIEKEN, *A. P.* 1 636 493 [1925]; *F. P.* 568 978 [1923]; 569 016 [1923]; D. COSTER und G. v. HEVESY, *F. P.* 572 425 [1923]; 572 976 [1923]; PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, *F. P.* 583 714 [1924]; 584 373 [1924]; 598 606 [1925] und *Zus. P.* 32126 [1926]; 600 122 [1925]; 623 869 [1926]; *E. P.* 216 180 [1924]; 219 024 [1924]; 219 327 [1924]; 219 983 [1924]; 220 359 [1923]; 220 936 [1924]; 226 180 [1924]; 235 217 [1925]; 238 543 [1925]; 266 800 [1925]; *Schweiz. P.* 113 736 [1924]; 118 153 [1924]; *Austr. P.* 16172 [1924]; 16173 [1924]; 19186 [1924]; *Ö. P.* 108 778 [1924]; G. v. HEVESY, Chemistry and Ind. **42**, 929 [1923]; A. E. VAN ARKEL und J. H. DE BOER, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **141**, 289 [1924]; **148**, 345 [1925]; L. MOSER und R. LESSING, *Monatsh. Chem.* **45**, 323 [1925]; M. MARQUIS, P. und G. URBANI, *Compt. rend. Acad. Sciences* **180**, 1377 [1925]; J. H. DE BOER und P. KOETS, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **165**, 21 [1927].

Verwendung. Hafnium soll bei der Fabrikation von Glühfäden für elektrische Lampen Verwendung finden. Erhitzt man Wolframglühfäden in einer *Atm.* von Hafniumjodid auf etwa 1450°, so schlägt sich auf dem Faden metallisches Hafnium nieder. Dieses wird darauf in einem anderen Behälter bei Gegenwart von Jod auf einem zweiten, auf 1600—1750° erhitzten Glühfaden niedergeschlagen. Das Metall bleibt dabei so duktil, daß man es durch feinste Düsen ziehen kann (PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, *F. P.* 604 391 [1925]). Mischt man hoch schmelzenden Metallen, wie Wolfram, Molybdän, Tantal, 0,1—3% Hafniumoxyd zu, so wird die Rekrystallisation der aus ihnen gezogenen Drähte verhindert (PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, *E. P.* 220 301 [1924]; *Austr. P.* 19367 [1924]; vgl. auch *D. R. P.* 431 389 [1925]; 453 502 [1926]; VAN ARKEL und DE BOER, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **148**, 345 [1025]; J. A. M. VAN SIEMPT, *Nature* **115**, 194 [1925]). Zur Herstellung des Drahtmaterials wird z. B. Hafniumnitrat zusammen mit der Wolframsäure im Wasserstoffstrom reduziert. Ein Teil des Hafniumoxyds geht dabei wohl in Metall über, das dann mit dem Wolfram eine feste Lösung bildet. Aus Hafnium allein oder als Überzug von Wolfram stellt man Glühkathoden her (PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, *D. R. P.* 423 178 [1923]; *E. P.* 211 825 [1923]). Ferner soll Hafniumoxyd zusammen mit Siliciumdioxyd und Magnesia zur Herstellung feuerfester Gegenstände, Emails, Glasuren dienen (DEUTSCHE GASGLÜHLICHT-GES. M. B. H., Berlin, *D. R. P.* 440 574 [1924]).

Hafniumoxyd, HfO_2, in einer monoklinen und tetragonalen Form existierend, schmilzt bei 3085° ± 25° absolut (F. HENNING, *Naturwiss.* **13**, 661 [1925]). Es entsteht in krystallinischer Form aus seinem amorphen Hydroxyd beim Erwärmen auf 400° unter Glüherscheinung. Ganz ähnlich verhält sich Zirkondioxyd. Hafniumoxychlorid $HfOCl_2 + 6\,H_2O$ krystallisiert in hexagonalen Nadeln. Das Phosphat $HfO(H_2PO_4)_2$ ist in Säuren noch weniger löslich als Zirkonphosphat. In 10*n*-Säure ist das Verhältnis der molekularen Löslichkeiten der beiden Phosphate wie 1 : 9 (G. v. HEVESY und K. KIMURA, *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 774 [1925]). Gleich dem Zirkon bildet Hafnium gut krystallisierende Doppelfluoride. Das Ammoniumheptafluorid, $(NH_4)_3HfF_7$, krystallisiert regulär. Vom Ammoniumhexafluorid, $(NH_4)_2HfF_6$, lösen sich 1,425 *Mol.* pro 1 *l* Wasser bei 20°, vom entsprechenden Zirkonsalz nur 1,050 *Mol.* Vom Kaliumhexafluorid, K_2HfF_6, lösen sich in *n*/8-Fluorwasserstoffsäure bei 20° 0,1008 *Mol.* pro 1 *l*, vom entsprechenden Zirkonsalz 0,0655 *Mol.* (G. v. HEVESY, J. A. CHRISTIANSEN und V. BERGLUND, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **144**, 69 [1925]; G. v. HEVESY und E. MADSEN, *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 228 [1925]). Erwähnt sei ferner das Hafniumacetylacetonat, $Hf(C_5H_7O_2)_4$ (G. v. HEVESY und M. LÖGSTRUP, *B.* **59**, 1890 [1926]), durch Eintragen von Acetylaceton und Sodalösung in eine Lösung von Hafniumoxychlorid gewonnen. *Schmelzp.* 193—195° (Zers.); D_4^{25} 1,670; löst sich mit roter Farbe in Schwefelkohlenstoff; sublimiert unter 0,001 *mm* Druck bei etwa 82°. Ähnelt außerordentlich der entsprechenden Zirkonverbindung. Mit o-Dioxyanthrachinonen, wie Alizarin, Alizarinsulfosäure, Purpurin, Rufigallussäure, geben sowohl Hafnium- wie Zirkonverbindungen tiefgefärbte, kaum unterscheidbare Fällungen (J. H. DE BOER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **44**, 1071 [1925]). Ausnahmslos haben Hafnium- und Zirkonverbindungen gleiche Zusammensetzung. Alle Unterschiede sind nur gradueller Art.

Analytisches. In Mineralien und sonstigen Präparaten bestimmt man den Hafniumgehalt annähernd röntgenspektroskopisch (D. COSTER, *Ztschr. Elektrochem.* **29**, 344, [1923]; *Chem. News* **127**, 65 [1923]; G. v. HEVESY und E. MADSEN, *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 228 [1925]; D. COSTER und Y. NISHINA, *Chem. News* **130**, 149 [1925]). Chemische Untersuchungsmethoden sind auch bereits vereinzelt angewandt worden (s. G. v. HEVESY, Das Element Hafnium).

Literatur: G. v. HEVESY, Das Element Hafnium. Berlin 1927. — Auffindung des Hafniums und gegenwärtiger Stand unserer Kenntnisse, *Chem.-Ztg.* **47**, 345 [1925]; *B.* **56**, 1503 [1923]; *Chem. News* **127**, 33 [1923]; *Moniteur* [5] **13**, 145 [1923]. — Entdeckung und Eigenschaften des Hafniums, Darstellung, Literaturübersicht, Chem. Review 2, 1 [1925]. — Kong. Danske Vidensk Meddelelser. Mathematisk-fysiske Meddelelser **6**, No. 7, 1—149 [1925]. — H. ROSE, Das Hafnium. Braunschweig 1926.

G. Cohn.

Hahnmesser benennt RABE (*Ztschr. angew. Chem.* **1900**, 239) einen mit Kükenstellungs- und Druckdifferenzanzeiger versehenen Hahn zwecks Kontrolle der hindurchströmenden Gase und Flüssigkeiten. Der Hahnmesser erhält daher ein Manometer, dessen Schenkel mit der Leitung vor und hinter dem Küken in Verbindung stehen. Das Manometer wird bei Gasen mit einer geeigneten Flüssigkeit, bei Flüssigkeiten nur mit einem Teil hiervon angefüllt, während der obere Raum Luft oder Gas enthält. Ein besonderer Manometerhahn dient zum Ablassen der Flüssigkeit oder zur Zu- und Abführung von Gas. Die Einstellung des Hahnmessers erfolgt bei vollkommen geöffnetem Küken, das erst nach Messung der durchlaufenden Menge mittels Auffangens in Behältern oder Gasometern so weit gedrosselt wird, bis sich eine gut ablesbare Druckdifferenz im Manometer bildet. Die Durchlaufmenge bleibt konstant, solange die Kükenstellung und Manometeranzeige unverändert sind. Ändert sich die letztere, so ergibt sich die Menge aus der Quadratwurzel der Druckdifferenz. Praktisch ist ein einschenkliges Manometer, da es nur einseitige Druckdifferenzablesung erfordert. Der Hahnmesser dient nur zur Ablesung; zur Regelung der Menge wird ein besonderes Drosselorgan, wie Ventil, Hahn, Schieber, vor dem Hahnmesser montiert.

Eine Weiterbildung des Hahnmessers bedeutet der Hahnteiler (*D. R. P.* 112 835), d. i. ein in eine Stromverzweigung eingesetzter Zweiweghahn, bei welchem der Hauptstrom in der Kükenachse und die beiden Zweigströme in den Hahnstutzen liegen. Es kann aber auch ein Hahn mit 3 Stutzen genommen werden, wovon der eine Stutzen mit den beiden anderen verbunden ist. Die Manometerstutzen befinden sich in den Zweigleitungen. Die Zweigleitungen erhalten besondere Drosselungsorgane. Das Küken wird so eingestellt, daß im Manometer Druckausgleich eintritt. Dann stehen die durch die beiden Kükenstutzen hindurchgehenden Zweigströme in einem konstanten Verhältnis, unabhängig von ihren absoluten Mengen. Die Veränderung des einen Zweigstromes läßt sich also leicht dem anderen anpassen. Der Hahnteiler dient daher zum Teilen und Zusammenführen von Strömen in einem gewissen Verhältnis. Ausführung in Steinzeug *D. T. S.*, in Glas (Geschwindigkeitsmesser) VEREINIGTE FABRIKEN FÜR LABORATORIUMSBEDARF, Berlin. *Rabe.*

Halbwassergas s. Kraftgas.

Halbwollfarbstoffe (*Ciba, Geigy, I. G.*) dienen, wie der Name sagt, zum Färben der Halbwolle. Sie sollen die darin enthaltene Baumwolle und Wolle möglichst in gleichem Tone und in gleicher Tiefe in einem Bade anfärben. Die ersten Halbwollfarbstoffe wurden 1897 von *M. L. B.* in den Handel gebracht in Gestalt ihrer Janusfarbstoffe. Heute kennt man eine große Zahl derartiger Farbstoffe, die fast durchweg substantive Azofarbstoffe sind, ohne daß dieser besondere Farbstoffcharakter immer im Namen Ausdruck findet (vgl. Bd. V, 66). Eine weitere Zahl von Halbwollfarbstoffen sind nicht einheitlich, sondern Mischungen aus einem substantiven Baumwoll- und einem sauren Wollfarbstoff in einem solchen Verhältnis, daß Baumwolle und Wolle in einem Bade gleichzeitig gefärbt werden.

Von der *Ciba* sind im Handel:

Halbwoll-gelb R, -orange R, -braun G, R, GR, -gelbbraun, -kaffeebraun GB, -lachsrot R, -rot G, R, 3 B, -granat G, -bordeaux 2 B, DB, -violett 3 B, 2 R, D, -reinblau FF, -blau G, BB, DMBN neu, -dunkelblau B, -modebraun, -khaki, -dunkelgrau BR, -grau B, -schwarz E, ETB, GWK, RN.

Von der *I. G.* sind im Handel:

Halbwollblau BT, ferner Halbwollbordeaux KB, Halbwollbraun GT, 3 G, RE, ZN/55752 J, Halbwollbrillantrot B, Halbwollgelb CG = Aurophenin O (Bd. I, 807), Halbwollheliotrop, Halbwollmarineblau B, R 28 993, 29 027, Halbwollolive G, Halbwollrot 5 B, Halbwollschwarz AE, BGN, K; die Marken G und N entsprechen dem Baumwollschwarz RW extra (Bd. II, 160), Halbwollviolett BB/65 641, KBH. *Ristenpart.*

Hämatogen (A. G. HOMMELS HÄMATOGEN, Zürich) ist ein flüssiges Blutpräparat, das nach *D. R. P.* 81391 hergestellt wird. Es enthält 70% gereinigtes Hämoglobin, 20% Glycerin, 10% Wein und Geschmackskorrigenzien. Zahlreiche Nachahmungen sind im Handel. *Dohrn.*

Hämol (*Merck*), Blutpräparat nach ROBERT, *D. R. P.* 70841 und 83532. Durch Reduktion von Hämoglobin bzw. defibriniertem Blut mittels Zinkstaubes. Schwarzbraunes, in Wasser unlösliches Pulver. Anwendung bei Anämie. Durch entsprechende Zusätze hergestellt: Eisenhämol, Arsenhämol, Bromhämol, Jodhämol, Jodquecksilberhämol, Kupferhämol, Zinkhämol. *Dohrn.*

Hanf ist die Bezeichnung für verschiedene technisch wertvolle Bast- und Blattfasern. Der eigentliche Hanf ist die Bastfaser der Hanfpflanze (cannabis sativa). Dem Flachs sehr ähnlich, neben dem er seit den ältesten Zeiten als Gespinstfaser benutzt worden ist, gedeiht auch der Hanf nur in gemäßigten und tropischen Klimaten mit der gleichen Anpassungsfähigkeit an die klimatischen Verhältnisse. Der indische Hanf z. B. liefert schlechte Faser, dafür aber den Haschisch, eine von den Drüsenhaaren der Hüllblätter der weiblichen Blüte ausgeschiedene harzige Masse von narkotischer Wirkung. Als indischen Hanf bezeichnet man auch die Bastfasern der dort heimischen Schmetterlingsblütlerin Crotolaria juncea (Sann- oder Sunn- sowie nach der Herkunft Benares-, Bombay-, Kalkutta-, Madras- u. s. w. Hanf) und der Malvacee Hibiscus cannabinus (Bimlipatam-, Gambohanf, von den Indiern in Madras „Palungu", in Bengalen „Maesta", „Kanaff" genannt). Es wurden davon erzeugt 1913: 27 000 *t*, 1923: 21 000 *t*, 1925: 40 000 *t*.



Abb. 28. Hanf nach v. KAPFF. Männliche und weibliche Pflanze mit Blüten.

Die Hanfpflanze trägt traubenartige männliche oder kätzchenartige weibliche Blüten. Der zu Beginn des Wachstums längere, später aber zurückbleibende dünnere, männliche Hanf heißt auch Sommer- oder Staubhanf oder Hanfhahn; der bis $2\frac{1}{2}$ *m* lange weibliche wird Winter- oder Saathanf oder Hanfhenne genannt (Abb. 28). Die weiblichen Pflanzen bleiben länger auf dem Felde, bis der Samen reif genug für die Gewinnung des Hanföls (s. Bd. V, 226) ist; die zurückbleibenden Ölkuchen dienen als Viehfutter. Durch die Reife leidet aber die Güte der Faser, welche dann nur noch zu Tauwerk versponnen werden kann.

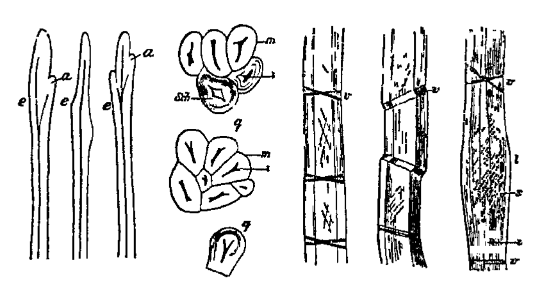


Abb. 29. Hanf nach v. HÖHNEL. Bastfaserzellen des Hanfes. *e* Spitzen mit Abzweigungen *a*; *q* Querschnitte mit Mittellamellen *m*; Wandschichtung *Sch*; Lumina *i*; *l* Mittelteile der Fasern mit Verschiebungen *v*; *s* Streifungen; *i* Lumen.

Die Fasergewinnung geschieht wie beim Flachs; dem Brechen der Flachsstengel entspricht hier das Knitschen, dem Klopfen das Boken oder Bocken (Reiben unter zwei in einer Art Kollergang rollenden Reibbirnen, neuerdings auch zwischen Walzenreiben, z. B. von E. BAUCH in Landeshut in Schlesien). Der so gewonnene „Reinhanf" wird in der Mitte durchgerissen, „gestoßen"; dann wird er oberflächlich geschwungen („Strähnhanf") und gehechelt („Stein- oder Spinnhanf"). Da die Hanfpflanze bedeutend länger ist als der Flachs, so läßt sich auch ohne Röste der zusammenhängende Bast von der frischen Pflanze losschälen. Man erhält dann den geschätzten „Schleißhanf", aus dem die Faser durch die gleiche mechanische Bearbeitung wie bei dem gerösteten Hanf gewonnen wird. Über neuere Untersuchungen auf dem Gebiete der Aufbereitung von Hanf s. WAENTIG, *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 1237 [1926].

Die physikalischen Eigenschaften ähneln denen des Flachses. Die Festigkeit ist etwas größer; die Elementarfaser ist 5—55 *mm*, meist 25—30 *mm* lang und 16—50 μ, meist 22 μ dick. Das mikroskopische Bild (Abb. 29) nach v. HÖHNEL zeigt Querspalten und Verschiebungen wie beim Flachs, aber abgerundete, fingerförmige Zellenden; auch die polygonalen Querschnitte haben abgerundete Kanten. Sie zeigen ein beträchtliches Lumen.

Chemisch besteht der Hanf aus ziemlich weitgehend verholzter, mit „Bastose" (vgl Flachs, Bd. V, 381, und Pectocellulosen, B. III, 145, 146) vermischter Cellulose. Daher wird er im Gegensatz zu Flachs durch Anilinsalz gelb gefärbt.

Hanfbleiche. Hanf wird nur in seltenen Fällen gebleicht, z. B. für Bindfäden. Da es hier in erster Linie darauf ankommt, die Festigkeit des Fadens zu erhalten, und andererseits die Faser infolge ihrer im Vergleich zum Flachs weitgehenden Verholzung leicht selbst angegriffen wird, so wendet man zwar das Verfahren der Flachsbleiche (Bd. V, 385), aber viel schonender an. Man kocht statt mit Ätzalkalien mit Wasserglas oder Soda in offenen Kesseln ab und wählt die Hypochloritlösungen noch schwächer als in der Flachsbleiche. Dadurch macht sich natürlich eine häufigere Wiederholung der einzelnen Arbeiten notwendig. Richtig gebleichter Hanf soll 10—12% an Gewicht verlieren. Der Festigkeitsverlust soll nicht mehr als 10—20% betragen.

Die Verwendung des Hanfes gründet sich auf seine hervorragende Festigkeit. Die langen Fasern dienen zu Transmissionsseilen und Tauen, die kürzeren zu Bindfäden. Aus Hanfgarnen fertigt man Segeltuch und Gurte. Aus Hanfwerg („Tors") werden Garne für Schuhe, Säcke und Packleinen hergestellt.

Wirtschaftliches. Im Jahre 1913 betrug nach P. KÖNIG die Welterzeugung etwa 500 000 *t*, davon erzeugte Rußland mehr als die Hälfte. Zur Zeit dürfte die Welterzeugung nur etwa 220 000 *t* betragen.

Als Hanf wird außer dem obenerwähnten „indischen Hanf" noch eine Reihe von Hartfasern bezeichnet und zu den gleichen Zwecken verwendet. Sie sind aber keine Bastfasern, sondern Blattfasern. Ihre Bedeutung geht aus der folgenden Zusammenstellung der Erzeugungsmengen in Tonnen hervor:

	1913	1923	1925
Manilahanf	170 500	186 000	160 000
Mauritiushanf	2 850	1 000	1 000
Neuseelandhanf	28 000	11 000	18 600
Sisalhanf	210 000	175 000	231 000

1. Manilahanf ist die Faser der Banane, Musa textilis. Außer der auf den Philippinen heimischen, später auch in Indien und im Malaiischen Archipel angebauten Musa textilis werden noch andere Musaarten auf Manilahanf verarbeitet: im ehemaligen Deutsch-Ostafrika wurde Musa ensete mit Erfolg angebaut. Die Musa verlangt ein gleichmäßig feuchtes Klima und Windschutz, damit die Blätter nicht verletzt werden. Sie gedeiht gut bei Kalidüngung. Der Scheinstamm der Pflanze wird von den ineinandergeschachtelten Blattscheiden gebildet. Die Musastämme werden am Ende des dritten Jahres abgehauen und die die Fasern enthaltenden Blattscheiden abgelöst. Die Blätter werden abgeschnitten und nur die Scheiden verarbeitet. Die bandförmig zusammenhängenden Fasern werden zuerst von der Scheide und dann voneinander getrennt. Sie werden auf einem Holzblock unter einem sägeblattförmigen oder, zur Schonung der Faser, glatten stumpfen Eisen durchgezogen. Dadurch wird das schwammige Parenchymgewebe abgestreift. Man erhält aus einem ausgewachsenen Stamm 0,5—0,75 *kg* Faser. Aus den Wurzelstöcken treiben neue Schösse, die sich zu faserliefernden Stämmen entwickeln. Das Feld braucht erst nach 10—12 Jahren neu bepflanzt zu werden. Entfaserungsmaschinen (*D. R. P.* 171 237, 197 658 und 199 082) haben sich noch nicht einzuführen vermocht. Die grobe Manilafaser ist bis zu 4, durchschnittlich $2^1/_2$ *m* lang. Sie wird von staatlichen Beamten in „Grade" eingeteilt und nach dem Alphabet bezeichnet. In Europa werden F-M-Grade verarbeitet. Verpackt wird in Ballen zu 125 *kg*. Die technische Faser ist 1—2 *m* lang, sehr fest, glänzend und gelblich- bis bräunlichweiß. Ihre Widerstandsfähigkeit gegen Witterungseinflüsse macht sie für Schiffstaue und Netze

geeignet. Die einzelnen Bastzellen sind 3—12 *mm* lang und 16—32 μ breit. MÜLLER gibt folgende Zusammensetzung an: Asche 1,02 (durch einen Gehalt an Mangan grün gefärbt), Wasser 11,85, Wasserextrakt 0,97, Fett und Wachs 0,63, Cellulose 64,72, inkrustierende und pectoseartige Körper (aus dem Verlust) 21,83.

Die Menge in Tonnen des aus Manila ausgeführten Hanfes betrug nach P. KÖNIG:

1900	1905	1910	1915	1920	1925
89 438	128 333	164 754	143 577	111 375	151 624

2. ***Mauritiushanf*** ist die Faser der den Agaven nahestehenden Amaryllidacee Fourcroya gigantea. Die Pflanze wächst in Mexiko wild, wird aber dort kaum verarbeitet. Angebaut wird sie hauptsächlich in Mauritius und Réunion. In Kolumbien heißt der Fourcroyahanf Fique, der aus Natal stammende heißt im Handel Natalhanf. Die Blätter sind 60—200 *cm* lang. Neuerdings wird der Mauritiushanf mehr und mehr durch den Sisalhanf, dem er in Anbau und Verarbeitung ähnelt, verdrängt. Das zeigen die folgenden Zahlen der Ausfuhr in Tonnen und *Rs* (Rupees) aus Port Louis, Mauritius:

	1913	1916	1919	1922	1925
t	2 913	1 460	2 177	1 007	1 000
Rs	853 568	422 050	782 285	385 754	

3. ***Neuseelandhanf*** (Neuseelandflachs) ist die Faser der Flachslilie Phormium tenax. Die 0,6—2,5 *m* langen und 7 *cm* breiten Blätter lassen sich im grünen Zustande leicht abschneiden. Nach dem Rösten werden die bandförmigen etwa 80 *cm* langen, 5—12 *mm* breiten Faserstreifen abgelöst. Aus 1 *kg* Blätter erhält man 125 *g* Hanf und 15 *g* Werg.

Erzeugt wurden in Tonnen:

früher	1919—1922	1923	1924	1925
30 000	10 000	12 098	15 494	19 023

4. ***Sisalhanf*** (spanisch Henequen) ist die Faser der Agave rigida. Die Heimat dieser Agave ist die Provinz Yukatan in Mexiko. Von der dortigen Stadt Sisal wurde bis vor wenig Jahren fast die ganze Menge ausgeführt. Die Sisalagave liebt steinigen Boden. Frühestens 3 Jahre nach der Anpflanzung mittels Wurzelschößlinge, wenn die Blätter sich dunkler färben und in größerem Winkel als 45° vom Stamm sich zu neigen beginnen, beginnt die Ernte, indem je 6—8 Blätter abgehackt werden. Dies wiederholt sich alle 3—6 Monate. Die 1—2 *kg* schweren und 1,5 *m* langen Blätter werden auf sog. Raspadoren entfasert, indem das Fleisch abgeschlagen und abgestreift wird. Die Fasern werden getrocknet, auf Maschinen gebürstet und in Ballen zu 250 *kg* gepreßt (B. SCHMIDT, *Deut. Landw. Jahrb.* **1926**, No. 28). 1 *ha* liefert etwa 70 000 Blätter und 1700 *kg* Fasern. Der Ertrag steigt bis zum 7.—8. Jahr. Die Einzelfasern haben weites Lumen und verdickte, abgestumpfte, gegabelte Enden. Die Verwendung ist die gleiche wie die des teureren Manilahanfs; die gröberen Fasern dienen auch für Bürsten.

Wirtschaftliches. Nach P. KÖNIG betrug die Ausfuhr aus Yukatan 1918 etwa 200 000 *t*. Später wird sie wegen des steigenden Verbrauchs der Vereinigten Staaten unübersichtlich. Die Ernte betrug ungefähr

1918	1921	1925
210 150 *t*	115 700 *t*	138 174 *t*

5. Weitere hanfliefernde Agavefasern sind:

a) Magoe, Maguey, auch Pita genannt, die Faser der Agave americana L. oder Agave cantala Roxb. Sie ist im tropischen Amerika zu Hause. Die Blätter sind 1,5—2 *m* lang, 700 *g* schwer und liefern 23 *g* Faser, weißer als Sisal.

b) Ixtle, die Fasern der Agaven tequilana Trelease und Endlichiana Trelease, ferner heteracantha Berger (Tampicohanf) und rubescens (Zapupe). Die Ixtle ist in Mexiko und Südcalifornien heimisch. 1924 wurden 21 217 *t* im Werte von 4 279 280 $ ausgeführt.

6. Weitere hanfliefernde Blattfasern sind:

a) Aloe, die Faser der Liliacee Aloe perfoliata. Sie wird in Mexiko, West- und Ostindien gewonnen

b) Sanseveria, afrikanischer Hanf, die Faser der Liliengewächse Sanseveria Guineensis u. a. In Portugiesisch-Angola von den Eingeborenen „Hiff", in Britisch-Malaya „Bowstring Hemp" genannt.

c) Ananas, die Fasern der Bromeliaceen Ananas sativus u. a., heimisch in Südamerika, Indien, China und auf den Philippinen, wo die Fasern von Bromelia Pinguin verwebt werden. Auch in Venezuela werden Bromeliafasern unter den Namen „Maya" und „Curucujul" verwebt.

d) Kolbenschilf, Typha, die Faser der Typha angustifolia, die in Seen, Teichen und Mooren wild wächst. Sie gehört ebenso wie der folgende Torf zu den Ersatzfasern der Kriegs- und Nachkriegszeit. Deutschland erzeugte davon in den Jahren 1918—1920 jährlich etwa 1000 *t*. Die Blätter wurden nahe der Wurzel abgeschnitten, zu Garben gebündelt und getrocknet. Durch alkalische Kochung wurde das Parenchymgewebe gelöst, ohne daß die Faser in die nur 0,7 *mm* langen Elementarzellen zerlegt wurde (*D. R. P.* 316534)

e) Torf (s. auch diesen), die Faser aus der Blattscheide des noch nicht ganz verwesten Wollgrases Eriophorum vaginatum. 1918—1920 wurden in Deutschland je etwa 2000 *t* erzeugt. Der trockene Torf ergibt etwa 2% Fasern, die sich mit Streichwolle zusammen zu grobem Garn für Pferdedecken, Matten und Läufer verspinnen läßt.

Näheres über Typha und Torf findet sich in den von R. ESCALES 1919—1921 herausgegebenen Zeitschriften: „Deutsche Faserstoffe und Spinnpflanzen", „Neue Faserstoffe" und „Mitteilungen der Landesstelle für Spinnfasern" (Verlag J. F. Lehmann, München).

f) Piassava, die Faser verschiedener Palmenarten, hauptsächlich Attalea funifera und Leopoldinia piassabe in Brasilien (Bahia) (Erzeugung 1922: 2500 *t*). Die sehr widerstandsfähige Faser dient zur Herstellung von Besen und Bürsten.

Literatur: Außer den unter Baumwolle (Bd. **II**, 135) und Flachs (Bd. **V**, 381) angeführten Werken B. MARQUART, Der Hanfbau. Thaerbibliothek, P. Parey 1919. — R. O. HERZOG, Technologie der Textilfasern. Bd. V., 2. Teil: Hanf und Hartfasern. Berlin 1927. Dieses Werk enthält viele zum Teil oben angeführte statistische Angaben und Hinweise auf Literaturstellen der Fachzeitschriften. — A. HERZOG, Die Unterscheidung der Flachs- und Hanffaser. Berlin. *Ristenpart.*

Hansafarbstoffe (*I. G.*) sind 1910 erschienene Lackfarbstoffe (über ihre Anwendung s. Bd. **V**, 78). Nach den Untersuchungen von H. E. FIERZ-DAVID und E. ZIEGLER (*Helv. chim. Acta* **1928**, 776) ist Hansagelb R der Azofarbstoff aus diazotiertem 2,5-Dichloranilin und Phenylmethylpyrazolon.

Hansagelb G und GA, der nebenstehende Azofarbstoff aus diazotiertem m-Nitro-p-toluidin und Acetessigsäureanilid (identisch mit Monolithgelb G, Pigmentgelb HGL).

$$CH_3-C_6H_3(NO_2)-N{=}N-CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$$

Hansagelb 3 G, identisch mit Pigmentgelb 3 GL, ist unter Verwendung von o-Nitro-p-chloranilin hergestellt.

Hansagelb 5 G, identisch mit Pigmentgelb 5 G, Pigmentgelb 5 GL, extra H 5 GL, Litholechtgelb 5 G, wird mittels o-Nitroanilins gewonnen.

Hansagelb 10 G, wird aus diazotiertem o-Nitro-p-chloranilin und Acetessigsäure-o-chloranilid hergestellt.

Weitere Marken sind GR, GT, GGR, 3 R und Hansarot B. *Ristenpart.*

Harnstoff, Carbamid, Kohlensäurediamid, lateinisch urea, $NH_2\cdot CO\cdot NH_2$, krystallisiert aus Wasser oder Alkohol in langen, dünnen Prismen. Tetragonal-skalenoedrisch. Farb- und geruchlos, von kühlendem, dem Kalisalpeter ähnlichem Geschmack. *Schmelzp.* 132,3—132,65°; E_p 132,20°; *D* 1,335. Sublimiert im Vakuum zwischen 120—130° unzersetzt. Das bei 160—190° erhaltene Sublimat besteht dagegen aus Ammoniumcyanat: $CO(NH)_2 \rightarrow CN\cdot O\cdot NH_4$. Bei höherem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zerfällt Harnstoff unter Bildung von Ammoniak, Kohlendioxyd, Biuret, Cyanursäure, Cyanursäuretriureid. 100 *g* Wasser lösen bei 20—25° 79,00 *g* Harnstoff. Siedendes Wasser nimmt ihn in jeder Menge auf. Bei 19,5° lösen 100 Tl. Alkohol 5,06 Tl., 100 Tl. Methylalkohol 21,8 Tl. Harnstoff (C. A. LOBRY DE BRUYN, *Ztschr. physikal. Chem.* **10**, 784 [1892]). Eine übersättigte methylalkoholische Lösung scheidet bei 0° die Verbindung $CO(NH_2)_2 + CH_3\cdot OH$ ab, die bei 19,25° in Harnstoff übergeht (J. H. WALTON und R. V. WILSON, *Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 320 [1925]). Dichte der gesättigten Lösung in Wasser, Alkohol und Methylalkohol bei verschiedenen Temperaturen s. C. L. SPEYERS *Amer. Journ Science (Silliman)* [4] **14**, 298, 299 [1902]. Harnstoff ist sehr wenig löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Chloroform. Beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien wird er zu Kohlensäure und Ammoniak verseift, jedenfalls nach vorhergehender Umlagerung in Ammoniumcyanat (CH. E. TAWSITT, *Ztschr. physikal. Chem.* **41**, 622 [1902]; E. A. WERNER, *Journ. chem. Soc. London* **111**, 1078 [1920]). Mit alkoholi-

schem Kali entstehen deshalb auch reichliche Mengen von Kaliumcyanat (A. HALLER, *Ann. Chim.* [6] **9**, 276 [1886]; F. EMICH, *Monatsh. Chem.* **10**, 331 [1889]). Beim Eindampfen einer wässerigen Lösung mit Silbernitrat bildet sich Silbercyanat (FR. WÖHLER und J. LIEBIG, *A.* **26**, 301 [1838]). Auch Enzyme vermögen Harnstoff in Ammoniak und Kohlensäure zu spalten. Hierauf beruht die durch Mikroorganismen hervorgerufene „ammoniakalische Gärung" des Harns. Sojabohnenextrakt enthält beträchtliche Mengen eines Harnstoff spaltenden Enzyms („Urease"). Salpetrige Säure reagiert mit Harnstoff in heißer wässeriger Lösung unter Bildung von Kohlensäure und Stickstoff, ev. auch von Ammoniumcarbonat (A. CLAUS, *B.* **4**. 142 [1871]), während in der Kälte unter geeigneten Bedingungen Ammoniumnitrat und Cyansäure gebildet werden (F. WÖHLER und J. LIEBIG, *A.* **26**, 261 [1838]). Natriumhypobromit liefert gleichfalls unter Abscheidung von Natriumbromid Kohlensäure und Stickstoff, daneben auch etwas Natriumcyanat (M. B. DONALD, *Journ. chem. Soc. London* **127**, 2255 [1925]). Als Zwischenprodukt entsteht bei dieser Reaktion Hydrazin, das man bei Verwendung von Natriumhypochlorit in einer Ausbeute bis zu 60% erhalten kann (P. SCHESTAKOW, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **35**, 858 [1903]; **37**, 5 [1905]; *D. R. P.* 164755). Auch Monochlorharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NHCl$ (A. BÉHAL und A. DETOEUF, *Compt. rend. Acad. Sciences* **153**, 681, 1229 [1911]) und Dichlorharnstoff, $CO(NHCl)_2$ (F. D. CHATTAWAY, *Amer. Chem. Journ.* **41**, 83 [1909]; *Journ. chem. Soc. London* **95**, 235, 464 [1909]; vgl. R. L. DATTA, ebenda **101**, 166 [1912]) können aus Harnstoff gewonnen werden. Beim Erhitzen mit Kalk (F. EMICH, *Monatsh. Chem.* **10**, 324 [1889]) oder Natrium (H. J. H. FENTON, *Journ. chem. Soc. London* **41**, 262 [1882]) liefert Harnstoff Cyanamid. Mit Hydrazin reagiert er unter Bildung von Hydrazoformamid, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, und Semicarbazid, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (TH. CURFIUS und K. HEIDENREICH, *B.* **27**, 56 [1894]; *Journ. prakt. Chem.* [2] **52**, 465 [1895]). Gegen Permanganat ist Harnstoff recht beständig.

Mit Alkohol erhitzt, geht Harnstoff in Urethan über (A. W. HOFMANN, *B.* **4** 267 [1871]). Mit Formaldehyd liefert er bei Gegenwart geeigneter Kondensationsmittel Mono- und Dimethylolharnstoff $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ bzw. $CO(NH \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ (A. EINHORN und A. HAMBURGER, *B.* **41**, 26 [1908]; *A.* **361**, 131 (1908]), den unlöslichen Methylenharnstoff $(C_2H_4ON_2)x$ sowie amorphe Produkte, die als Kunstharze (s. d. und Verwendung, S. 110) gebraucht werden. Mit Natriummalonester kondensiert sich Harnstoff in alkoholischer Lösung zu Barbitursäure

$$CO\langle{NH \cdot CO \atop NH \cdot CO}\rangle CH_2$$

(A. MICHAEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **35**, 456 [1887]). Mono- und Dialkylmalonester liefern Mono- bzw. Dialkylbarbitursäuren, ein Verfahren, das zur Fabrikation von Veronal (Bd. **III**, 655) dient. Freie Alkyl- bzw. Dialkylmalonsäuren liefern Alkylbarbitursäuren bzw. Dialkylessigsäureureide. Nur Dimethylmalonsäure gibt Dimethylbarbitursäure. Durch Erhitzen von Harnstoff mit Anilin erhält man Phenyl- und Diphenylharnstoff (A. FLEISCHER, *B.* **9**, 995 [1876]; A. BANGER, *A.* **131**, 252 [1864]; T. L. DAVIS und H. W. UNDERWOOD JR., *Journ. Amer. chem. Soc.* **44**, 2595 [1922]). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Phenetidinsalzen in wässeriger Lösung erhält man Dulcin (*Riedel*, *D. R. P.* 76596). Harnstoff wirkt diuretisch.

Von Salzen des Harnstoffs seien erwähnt: Nitrat, $NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HNO_3$. Monokline Prismen. *Schmelzp.* 163°; in Wasser und namentlich Salpetersäure wenig löslich. Phosphat,

$$NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot H_3PO_4.$$

Rhombische Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Äther. Oxalat, $(2\,NH_2 \cdot CO \cdot NH_2)\,C_2H_2O_4$. Monokline Tafeln; löslich bei 16° in 23 Tl. Wasser und in 62,5 Tl. Alkohol (*D* 0,833), unlöslich in Äther.

Geschichtliches. Entdeckt wurde Harnstoff 1773 von ROUELLE im Harn, näher charakterisiert 1799–1800 von FOURCROY und VAUQUELIN. 1818 stellte PROUT seine Zusammensetzung fest (vgl. F. D. CHATTAWAY, *Chem. News* **99**, 121 [1909]). 1828 erfolgte durch F. WÖHLER (*Poggendorf Ann.* **12**, 253) seine berühmte Synthese durch Umlagerung von Ammoniumcyanat, in der die erste

künstliche Darstellung einer vom tierischen Organismus erzeugten Verbindung vorliegt. Die Umkehrung dieses Prozesses zeigten J. WALKER und F. J. HAMBLY, *Journ. chem. Soc. London* 67, 746 [1895]. Aus Anlaß der 100jährigen Wiederkehr des Jahres der WÖHLERschen Synthese erschienen in zahlreichen Zeitschriften Jubiläumsartikel. Wir verweisen auf W. H. WARREN, *B.* 61, Abt. A, 111 [1928]; W. OBST, *Chem.-Ztg.* 52, 1006 [1928]; O. OHMANN, *Chem-Ztg.* 52, 1006 [1928]; A. WOHL, *Ztschr. angew. Chem.* 41, 897 [1928]; E. FREUND, Wien. klin. Wchschr. 41, 1286 [1928]; A. F. HOLLEMANN, *Chem. Weekbl.* 25, 540 [1928].

Vorkommen. Das wichtigste Vorkommen des Harnstoffs ist das im Harn der Säugetiere. Er ist das Endprodukt des Stickstoffumsatzes der Nahrung. Die durchschnittliche Menge des vom Menschen in 24h abgeschiedenen Harnstoffs, bezogen auf 1 *kg* Körpergewicht, beträgt 0,51 *g*. Die in 24h ausgeschiedene Harnstoffmenge beträgt für einen Erwachsenen 25—35 *g*; sie ist stark von der Eiweißzufuhr abhängig. Der Harn enthält 1,5—3% Harnstoff. Auch im Blut, in der Lymphe und Augenflüssigkeit sind geringe Mengen der Verbindung nachweisbar. Wie die Umwandlung des Eiweißstickstoffs in Harnstoff im Organismus vor sich geht, ist nicht völlig geklärt. Vögel und Reptilien sondern die Hauptmenge des Stickstoffs als Harnsäure ab, die als kompliziertes Harnsstoffderivat aufgefaßt werden kann. Auch andere Harnstoffverbindungen, wie Xanthin, Hypoxanthin, Theobromin, Theophyllin, Coffein, werden in mehr oder minder beträchtlichen Mengen vom tierischen bzw. pflanzlichen Organismus produziert.

Bildung. Harnstoff entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Ammoniumcarbonat oder -sesquicarbonat im Druckrohr auf 130—140° (A. BASAROW, *Journ. prakt. Chem.* [2] 1, 285 [1840]; L. BOURGEOIS, *Bull. Soc. chim. France* [3] 7, 48 Anm. [1892]; 17, 475 [1897]), aus Phosgen und Ammoniak neben anderen Verbindungen (J. NATANSON, *A.* 98, 288 [1856]; G. BOUCHARDAT, *Compt. rend. Acad. Sciences* 69, 961 [1869]; SIEMENS & HALSKE, AKT.-GES., Berlin, Siemensstadt, *E. P.* 245 768 [1926]), aus Kohlensäurediäthylester mit Ammoniak bei 180° (NATANSON, *A.* 98, 287 [1856]), sehr glatt beim Einleiten von Ammoniak in 100° heißen Kohlensäurediphenylester (W. HENTSCHEL, *B.* 17, 1287 [1884]; P. CAZENEUVE, *Bull. Soc. chim. France* [3] 15, 714 [1896]). Aus Kohlenoxyd und Ammoniak bildet er sich an glühender Platinspirale oder durch Einwirkung elektrischer Entladungen (H. JACKSON und O. NORSHALL-LAURIE, *Journ. chem. Soc. London* 87, 433 [1905]). Desgleichen erhält man ihn beim Erhitzen von Kohlenoxyd mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung (A. JOUVE, *Compt. rend. Acad. Sciences* 128, 114 [1899]). Die *BASF* hat sich bemüht, die Darstellung aus Kohlenoxyd und Ammoniak durch Arbeiten unter Druck in mit Blei ausgekleideten Apparaten technisch brauchbar zu gestalten (*D. R. P.* 422 525 [1922]). Darstellung aus CO, H_2 und N_2 s. H. PLAUSON, *E. P.* 309 001 [1927]. Aus Ammoniumcyanat entsteht Harnstoff beim Eindampfen der wässerigen Lösung (J. LIEBIG und F. WÖHLER, *Ann. Physik* 20, 394 [1830]; vgl. F. WÖHLER, ebenda 3, 177; 12, 253 [1825]) oder beim trockenen Erhitzen über 80° (J. WALKER und J. K. WOOD, *Journ. chem. Soc. London* 77, 31 [1900]; B. GARRE, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* 164, 81 [1927]). Die Umlagerung des Ammoniumcyanats wird durch Alkohol wesentlich beschleunigt. Gleichgewicht, Geschwindigkeit der Reaktion, ihre Wärmetönung sind von WALKER und anderen Forschern sorgfältigst untersucht worden. Der Prozeß ist also umkehrbar. Aus Cyanamid entsteht Harnstoff durch Aufnahme von Wasser (D. CANNIZZARO und S. CLOEZ, *Compt. rend. Acad. Sciences* 32, 63 Anm. [1851], so z. B. bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure (E. BAUMANN, *B.* 6, 1373 [1873]), Essigsäure, Oxalsäure u. s. w. (E. SCHMIDT, *Arch. Pharmaz.* 255, 351 [1917]). Aus einer Unmenge organischer Verbindungen kann Harnstoff durch Abbau (Hydrolyse, Oxydation) gewonnen werden.

Darstellung im kleinen. Von den angeführten Bildungsweisen ist die WÖHLERsche zur Darstellung des Harnstoffs in kleinem Maßstabe geeignet. Man verdampft die wässerige Lösung berechneter Mengen Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat (J. LIEBIG, *A.* 38, 110 [1841]; vgl. DUPRÉ, *D. R. P.* 75819). Der Harnstoff kann dem Kaliumsulfat durch Extraktion mit Alkohol entzogen werden. Natürlich ist es nicht nötig, reines Kaliumcyanat zu verwenden, sondern man nimmt Produkte, die durch Oxydation von Kaliumcyanid entstehen, z. B. die Schmelze mit Bleioxyd (J. LIEBIG, *A.* 41, 289 [1842]), oder man oxydiert das Kaliumcyanid mit Permanganat (J. VOLHARD, *A.* 259, 377 [1890]; F. ULLMANN und J. B. UZBACHIAN, *B.* 36, 1806 [1903]) oder mit Natriumhypochlorit (A. REYCHLER, *Bull. Soc. chim. France* [3] 9, 428 [1893]; W. MARCKWALD und M. WILLE, *B.* 56, 1325 [1923]) oder erhitzt Kaliumferrocyanid mit Kaliumbichromat (H. ERDMANN, *B.* 26, 2443 [1893]). Man hat sich bemüht, das Verfahren in die Technik einzuführen. Das Cyanat wird dann zweckmäßig durch Einblasen von Luft in geschmolzenes, in einem eisernen Kessel befindliches Natriumcyanid gewonnen. Die Hälfte des erhaltenen Natriumcyanats wird durch Erhitzen mit Wasser in Natriumbicarbonat und Ammoniak übergeführt: $NaCNO + 2\,H_2O = NaHCO_3 + NH_3$. Die andere Hälfte wird mit diesem Ammoniak und Kohlensäure in Natriumbicarbonat und Ammoniumcyanat verwandelt:

$$NaCNO + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4 \cdot O \cdot CN.$$

Während das Ammoniumcyanat zu Harnstoff isomerisiert wird, führt man das Natriumbicarbonat wieder in Natriumcyanid über. Der klug ersonnene Prozeß dürfte noch nicht zur Ausführung gelangt sein (A. HUTIN, Rev. Prod. Chim. 30, 844 ff. [1927]).

Auch die Synthese von W. HENTSCHEL aus Kohlensäurediphenylester und Ammoniak (s. o.) ist gut.

Darstellung im großen. Zu technischer Ausgestaltung sind z. Z. 2 der angeführten Bildungsweisen gelangt, nämlich die aus Cyanamid durch Anlagerung von Wasser und die aus Ammoniumcarbaminat durch Abspaltung von Wasser.

a) Darstellung aus Cyanamid. Sie ist bereits Bd. III, 22, behandelt worden. R. S. MC BRIDE (*Chem. metallurg. Engin* 32, 791 [1925]) beschreibt das LIDHOLM-Verfahren, wie es von der UNION CARBIDE CO in Niagara Falls in einer größeren

Versuchsanlage ausgeführt wurde, an der Hand zahlreicher Abbildungen. Der gewonnene Harnstoff enthielt 44% Stickstoff (ber. 46,6%); 1,5% Stickstoff war als Guanylharnstoffsulfat vorhanden, 1% als Dicyandiamid. Der Harnstoff konnte zu $^2/_3$ des Preises von Natriumnitrat geliefert werden, bezogen auf gebundenen Stickstoff.

b) Darstellung aus Ammoniumcarbaminat. Die BASAROWsche Reaktion $NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot NH_4 = NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O$ wurde von einer ganzen Anzahl von Forschern untersucht (s. auch G. N. LEWIS und G. H. BURROWS, *Journ. amer. chem. Soc.* **34**, 1517 [1912]), ausführlich und nach modernen Methoden aber erst von FR. FICHTER und B. BECKER (*B.* **44**, 3473 [1911]) und besonders eingehend von C. MATIGNON und M. FRÉJAQUES (*Compt. rend. Acad. Sciences* **170**, 462 [1920]; **171**, 1003 [1921]; **174**, 455, 1747 [1922]; *Ann. Chim.* [9] **17**, 257, 271 [1922]; *Bull. Soc. chim. France* [4] **31**, 307, 394 [1922]; *Chim. et Ind.* **7**, 1057 [1922]). Es ist keineswegs allgemein anerkannt, daß sich der Harnstoff direkt durch Wasserabspaltung aus dem Ammoniumcarbaminat bildet, wie es die meisten Autoren annehmen. E. A. WERNER (*Journ. chem. Soc. London* **117**, 1046 [1920]) und K. C. BAILAY (*Compt. rend. Acad. Sciences* **175**, 279 [1922]) nehmen als primäre Reaktion: $CO_2 + NH_3 = H_2O + (HOCN \rightleftarrows HCNO)$ an, als sekundäre Reaktionen: *a)* $HOCN + NH_3 = NH_4 \cdot O \cdot CN$, *b)* $HNCO + NH_3 = CO(NH_2)_2$ (vgl. K. C. BAILEY, *F. P.* 554520 [1922]). Wahrscheinlicher ist aber unter den üblichen Arbeitsbedingungen die erstgegebene Annahme. Neben der Harnstoffbildung verläuft noch eine Reihe weiterer Reaktionen:

$$NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot NH_4 = CO_2 + 2\,NH_3;\quad NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot NH_4 + H_2O = CO_3(NH_4)_2;$$
$$CO_3(NH_4)_2 = HO_3C \cdot NH_4 + NH_3;\quad HO_3C \cdot NH_4 = CO_2 + H_2O + NH_3,$$

so daß ein variantes System entsteht. Die Dissoziationsdrucke des Ammoncarbaminats betragen bei 100° 6,4 *Atm.*, bei 120° 14,6, bei 130° 20,8, bei 140° 28,9, bei 145° 33,8, bei 150° 39.4 *Atm.* Bei der Harnstoffbildung tritt ein Gleichgewichtszustand ein. Die maximalen Gleichgewichtsdrucke betragen bei 100° 9,03, bei 122° 20,95, bei 135° 33,14 und bei 150° 55,09 *Atm.* Sie sind höher als die Dissoziationsdrucke, weil die Nebenreaktionen die Harnstoffreaktion überdecken. Stellt man die gebildete Harnstoffmenge bei den verschiedenen Gleichgewichtszuständen fest, so findet man bei 130° (39 h) 30,2%, bei 134° (40 h) 39,92%, bei 140° (40 h) 41,3%, bei 145° (24 h) 43,3%. Letztere Temperatur gibt die höchste erzielbare Ausbeute an. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in der ersten Stunde des Erhitzens sehr groß; sie verlangsamt sich dann außerordentlich infolge der katalytischen Wirkung des abgespaltenen Wassers, je mehr man sich dem Gleichgewichtszustande nähert. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird zwar durch gewisse Katalysatoren, wie Aluminiumoxyd, Siliciumdioxyd, Kaolin, Calciumsulfat, erhöht, aber nur bei niedrigen Temperaturen, während bei der optimalen Temperatur ihr Einfluß so gering ist, daß ihre Anwendung nicht empfohlen werden kann. Wasserentziehende Mittel, wie Magnesiumsulfat und Calciumchlorid, sind direkt schädlich, weil keines das Wasser binden kann, ohne mit einer Komponente des Systems zu reagieren. Das Verfahren der NORSK HYDRO-ELEKTRISK KVAELSTOFAKTIESELSKAB, Oslo (*Norw. P.* 39744 [1922]), die mit solchen Mitteln arbeitet, dürfte nicht zweckmäßig sein. Aus der Untersuchung der Reaktion ergibt sich, daß die Höchstausbeute, die man, arbeitend unter Druck, erzielen kann, etwa 40% beträgt, und daß es keinen Zweck hat, die Temperatur von 140—150° zu überschreiten (s. auch N. W. KRASE und V. L. GADDY, *Journ. Ind. Engin. Chem.* **14**, 611 [1922]; G. JAKOWKIN, *Chem. Ztrlbl.* **1929**, I, 2875).

Bei der praktischen Durchführung des Prozesses macht die Materialfrage erhebliche Schwierigkeiten. Eisen wird bei der Reaktionstemperatur von Harnstoff, Ammonsalzen und Kohlendioxyd unter Wasserstoffentwicklung angegriffen. Gewöhnlicher Stahl verliert bis zu 130 *g* Metall pro 1 m^2 und 1 h. Besser ist Blei, das nur 10 *g* unter gleichen Bedingungen einbüßt und sich deshalb zur Innenauskleidung der Druckgefäße empfiehlt. Nickel bzw Chromnickelstahl V 4 A von KRUPP verlieren 0,65 – 0,95 bzw. 1,25 *g* Metall pro 1 m^2 und 1 h (G. JAKOWKIN). Die *BASF* empfiehlt, die dem chemischen Angriff durch das Reaktionsgemisch besonders ausgesetzten Apparate und Apparatteile aus Nickel oder Nickel-Kupfer-Legierungen (Monel-Metall, s. auch *Ztschr. angew. Chem.* **1925**, 876) herzustellen oder mit einem Futter aus diesen Metallen zu versehen (*D. R. P.* 390848 [1922]). Um

Faltenbildung der Bleiverkleidung durch den Druck der zwischen Blei- und druckfester Apparaturwand eingeschlossenen Luft bei der Reaktionstemperatur zu verhindern, versieht sie die Wandung des Apparats mit mehreren, unter 1 *mm* kleinen Öffnungen, die der Luft gestatten, zu entweichen, aber zu eng sind, um ein Auspressen des Bleis zu ermöglichen (*D. R. P.* 422 525 [1922]). Der Zerstörung der Apparatur wird ferner durch Fernhalten von Sauerstoff und durch einen Überschuß (5%) von Ammoniak vorgebeugt (*BASF*, *D. R. P.* 301 751 [1916])

Das Verfahren selbst ist bekannt. Die Patentschriften beziehen sich demgemäß ausschließlich auf die Apparatur. In großem Maßstabe stellt die *BASF* (*I. G.*) den Harnstoff her; aber auch ausländische Fabriken haben den Betrieb aufgenommen (*BASF*, *D. R. P.* 292 337 [1914]; 301 279 [1916]; 301 751 [1916]; 318 236 [1915]); 332 679 [1915]; 332 680 [1915]; 350 051 [1920]; 372 262 [1920]; 448 200 [1925]; *E. P.* 145 060 [1920]; 182 331 [1921]; *F. P.* 538 804 [1921]; *A. P.* 1 429 483 [1920]; 1 453 069 [1921]; N. W. KRASE, *A. P.* 1 429 953 [1921]; J. L. M. FRÉJAQUES, *F. P.* 527 733 [1920]; A. B. LAMB, *E. P.* 314 443 [1929]). In den *A. P.* der *BASF* werden als Anmelder C. BOSCH und W. MEISTER genannt.

Zur Verwendung gelangt synthetisches Ammoniak. Die Kohlensäure entsteht bei der Gewinnung des zur Ammoniaksynthese benötigten Wasserstoffs (Bd. I, 377) und wird den hierbei verwendeten Wäschern entnommen.

Das Verfahren kann diskontinuierlich und kontinuierlich ausgeführt werden.

Die Herstellung des nötigen Ammoncarbaminats kann durch Einleiten beider Gase (CO_2 und NH_3) in Solventnaphtha (Petroleum) erfolgen (*D. R. P.* 292 337), wobei man die Reaktionswärme bequem abführen kann. Besser verfährt man, indem man die Gase in geräumige Reaktionskammern einführt, wobei auch Ammoncarbonat und -bicarbonat nebenbei entstehen. Gleichzeitig führt man etwas Wasser zu, das die Reaktion begünstigt. Die Ableitung der Reaktionswärme erfolgt durch gekühlte rotierende Walzen, an denen sich das Salz absetzt, um durch Schaber ihnen entnommen zu werden und auf eine darunter befindliche Transportvorrichtung zu gelangen (*D. R. P.* 318 236). Die Wände der Kammern werden erwärmt, so daß sich an ihnen kein Salz kondensieren kann. Nach dem Bulletin Nr. 12, „Nitrogen in Jndustry" des CONSEIL NATIONAL DE RECHERCHES DU CANADA (COMITÉ DE FIXATION DE L'AZOTE) (*Chem. Trade Journ.* 81, 101 [1927]; Rev. Prod. Chim. 30, 843 [1927]), erhält man das Ammoncarbaminat auch durch Einleiten der Gase, die etwas Wasserdampf enthalten, in ein vertikales Rohr, das durch einen Doppelmantel, in dem Kühlflüssigkeit zirkuliert, energisch gekühlt wird, während ein rotierender Schaber es stetig von den Rohrwandungen entfernt.

Bei dem diskontinuierlichen Verfahren erhitzt man 200 *kg* Ammoncarbaminat 2—4^h in dem mit Blei ausgefütterten Druckgefäß auf 150°, erniedrigt dann die Temperatur auf 65—100° und läßt Ammoniak und Kohlendioxyd abblasen. Es resultieren 60—70 *kg* Harnstoff. Die Verarbeitung der Schmelze erfolgt aber am besten derart, daß man den Autoklaven, in dem etwa 60 *Atm.* Druck herrschen, mit einer druckfesten, mit Kühlung versehenen Vorlage verbindet, die z. B. 55° hat. Die Temperatur im Autoklaven sinkt dann auf etwa 120° und wird durch Wärmezufuhr auf dieser Temperatur gehalten, während die Ammonsalze abdestillieren. Die Vorlage dient zweckmäßig gleichzeitig zur Herstellung von Ammoncarbaminat (*D. R. P.* 332 680). Es bleiben allerdings Reste von Ammonsalzen in der Harnstofflösung zurück. Das kann man aber vermeiden, wenn man die Schmelze, die beiläufig 30% NH_3, 37% CO_2, 17% Harnstoff und 16% Wasser enthält, zunächst bei 120° abdestilliert, wobei in $^1/_2$^{h} etwa $^1/_3$ des Ammoniaks und Kohlendioxyds weggehen, und dann die Lösung mittels einer geheizten Pumpe in eine Destillierschlange oder Druckkolonne überführt, wo bei etwa 200—300° und 40—100 *Atm.* der Rest der Gase abgetrieben und in einem auf 135° gehaltenen Kühler niedergeschlagen wird (*D. R. P.* 350 051).

Nach dem COMITÉ DE FIXATION DE L'AZOTE ist es zweckmäßig, das Ammoniumcarbaminat in Form von Briketts zu verwenden, sorgfältig Wasser auszuschließen, von dem jedes Prozent die

Ausbeute um 1% herabsetzt, und die Temperatur von 150° innezuhalten. Es scheint, daß die Amerikaner das Verfahren nur in einer Versuchsanlage in Niagara Falls ausprobiert haben (R. S. BRIDE, *Chem. metallurg. Engin* 32, 791 [1925]).

Bei dem kontinuierlichen Verfahren stellt man die Ammoncarbaminatschmelze in einem besondern, mit Rührung und Heizung versehenen Druckgefäß aus 10 Tl. Carbaminat und 1 Tl. Wasser durch Erhitzen auf 90° bei 15 *Atm.* — ohne Wasser tritt die Schmelzung erst bei 130° ein — her und pumpt sie dann in ein druckfestes, im Heizbade stehendes Spiralrohr kontinuierlich ein. Das auf 135—140° erhitzte Rohr wird in 2—3 ^h^ von der Schmelze durchwandert. 25% oder mehr des Carbaminats sind dann in Harnstoff übergeführt. Am anderen Ende des Rohres findet kontinuierlich Entspannung statt (*D. R. P.* 332 679).

Aber man kann die gesonderte Herstellung des Carbaminats überhaupt vermeiden, wenn man ein etwas feuchtes Gemisch von 2 *Vol.* Ammoniak und 1 *Vol.* Kohlendioxyd mittels eines vorgewärmten Kompressors in einen Autoklaven drückt und die erhaltene Schmelze 2 ^h^ auf 135° erhitzt. Dann entspannt man an einem Bodenventil in einem Destillierapparat z. B. eine Kolonne, in der, zum Teil unter Zuführung von Wärme, unverändertes Ammoniak und Kohlendioxyd ausgetrieben wird, während die Harnstofflösung, frei von Ammonsalzen, abläuft. Die Kolonne ist zweckmäßig mit einem Dephlegmator verbunden. Das oben ihm entweichende Gasgemisch wird unmittelbar durch den erwärmten Kompressor in den Autoklaven zurückgepumpt. Gleichzeitig drückt man frisches Ammoniak und Kohlendioxyd, getrennt oder zusammen, in den Autoklaven ein, um die durch die Harnstoffbildung entzogenen Stoffe zu ersetzen. Einfacher ist es noch, in den oberen Teil der Kolonne eine wässerige Ammoncarbonat- (carbaminat-) Lösung fließen zu lassen, die in einem besonderen Gefäß aus den beiden Gasen hergestellt wird. Das hat den Vorteil, daß man kein reines Kohlendioxyd benötigt. Doch ist hierbei die Regulierung des Wassergehalts der Gase nicht leicht. Man erzielt sie durch Innehaltung einer bestimmten Temperatur (etwa 60°) am Dephlegmatorausgang (*D. R. P.* 301 279; *E. P.* 145 060 [1920]).

Die Kompression der Gase kann man durch eine Druckdestillation ersetzen, wenn man, wie folgt, verfährt (*BASF*, *P. P.* 538 804 [1921]; *E. P.* 182 331 [1921]). Man treibt eine hochkonzentrierte wässerige Lösung von Ammoncarbonat (-carbaminat) mittels einer Pumpe in eine mittelbar durch unter Druck von 12 *Atm.* stehenden Dampf beheizte, druckwiderstandsfähige Destillationskolonne, wobei der zur Umsetzung erforderliche Druck durch die Verdampfung der beiden Gase erzeugt wird. Das Gemisch von Kohlendioxyd, Ammoniak und Wasserdampf tritt dann in einen druckwiderstandsfähigen Kühler, dessen Temperatur so hoch gehalten wird, daß sich das Gemisch in ihm verflüssigt, aber nicht fest wird, das sind 110—150°, je nach dem Wassergehalt. Aus dem Kühler gelangt das Gemisch in den Autoklaven, in dem sich bei 135—150° die Harnstoffbildung vollzieht. Der Wassergehalt der Schmelze wird durch Regelung der Temperatur der Kolonne und des Kühlers auf gewünschter Höhe gehalten. Die entgaste Flüssigkeit wird abgelassen und von neuem mit Ammoniak und Kohlendioxyd gesättigt, wobei man außer frischen Gasen auch die nicht in Reaktion getretenen benutzt. Die Beschickung und Entleerung des Autoklaven erfolgt kontinuierlich (kann aber auch in Zwischenräumen vorgenommen werden).

Modifikationen des beschriebenen Verfahrens rühren von J. L. M. FRÉJACQUES (*F. P.* 527 733 [1920]) her. Die Brüder M., L. und R. CASALI (*D. R. P.* 449 051 [1925]) benutzen zur Harnstoffabrikation direkt das bei der Erzeugung von synthetischem Ammoniak resultierende Gasgemisch, das also noch Wasserstoff und Stickstoff enthält, ohne aus ihm das Ammoniak zu isolieren, führen ihm direkt Kohlendioxyd zu und nehmen die Harnstoffbildung bei 150—250° vor. Auch dieses Verfahren arbeitet kontinuierlich; ob es ausgeführt wird, erscheint fraglich. Das verbleibende Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch wird wieder in den Katalysatorraum für die Ammoniakdarstellung zurückgeführt. Bemerkenswert ist, daß die CASALI zu der Harnstoffsynthese Katalysatoren, wie Aluminiumoxyd, Kieselsäure, Kaolin, verwenden (L. CASALI, *Can. P.* 259 273 [1925]); *E. P.* 211 123 [1923]; *F. P.* 599 404 [1925]; *Schw. P.* 118 716 [1925]), was nach FRÉJACQUES (s. S. 107) ja keinen Zweck haben soll. Siehe auch A. B. LAMB, *A. P.* 1 730 208 [1926].

Die auf irgend eine Weise, sei es aus Cyanamid, sei es aus Ammoniak und Kohlendioxyd, gewonnene Harnstofflösung muß noch gereinigt werden, bevor sie eingedampft wird. Durchlüftet man sie gut mittels Düsen, so läßt sich Eisen in gut filtrierbarer Form abscheiden (*I. G.*, *A. P.* 1 659 190 [1925]; *BASF*, *E. P.* 249 041 [1925]; *F. P.* 605 006 [1925]). Auf die verschiedenste Weise bringt man die durch Eindampfen *konz.* Lösung in krystallinische, möglichst haltbare und wenigst hygro-

skopische Form. So setzt man die heiße 90—95%ige Lösung einem Luftstrom durch rotierende Scheiben oder Zerstäuberdüsen aus in Kammern, die riesige Dimensionen haben, z. B. 10 *m* hoch, 5 *m* breit, 11 *m* lang (bzw. 10 : 12 : 12), um den Harnstoff als 95 bis 96%iges sandiges oder grießiges Pulver zu gewinnen (*BASF, E. P.* 245 687 [1925]; *F. P.* 606 290 [1925]), oder bläst der 70%igen, durch Düsen, Brausen u. s. w. in kleine Tröpfchen zerteilten Lösung einen warmen Luftstrom entgegen, so daß die Tropfen möglichst lange schweben bleiben und erst in der untersten Zone der Kammer erstarren, um dann völlig getrocknet zu werden (*I. G., D. R. P.* 455 587 [1926]; *E. P.* 266 378 [1927]; *F. P.* 628 378 [1927]). Auf ähnliche Weise gewinnen die METALLBANK UND METALLURGISCHE GES., A.-G., Frankfurt a. M. (*E. P.* 177 056 [1921]; *F. P.* 532 641 [1921]) und WARGÖNS AKTIEBOLAG und J. H. LIDHOLM, Wargön (*F. P.* 586 025 [1924]; *Schw. P.* 110 748 [1924]) den Harnstoff in körniger, wenig hygroskopischer Form. Die Darstellung des Harnstoffs aus einer schwefelsäurehaltigen Lösung durch fraktionierte Krystallisation bei niederer Temperatur behandelt die SOCIÉTÉ DES PRODUITS AZOTÉS, Paris (*E. P.* 189 787 [1922]; *F. P.* 554 263 [1921] und *Zus. P.* 27337 [1922]; *Norw. P.* 38139 [1922]; *Schw. P.* 107 197 [1922]; *E. P.* 201 489 [1923]). Siehe auch Bd. **III**, 23.

Verwendung. Harnstoff wird seit 1924 von der *BASF* (*I. G.*) unter dem Namen „Floranid" als Düngemittel in den Handel gebracht. Er eignet sich besonders für gärtnerische Kulturpflanzen. Gemüse, Früchte, Blumen werden bei Harnstoffdüngung 2—3 Wochen früher marktfähig, weil ihnen außer dem Stickstoff ja auch Kohlensäure im Harnstoff zugeführt wird. Er verlangt seines hohen Stickstoffgehaltes wegen feine Verteilung beim Düngen. Auch Harnstoffnitrat ist als Düngemittel vorgeschlagen. Siehe über die Verwendung z. B. E. A. MITSCHERLICH, S. v. SAUCKEN und F. IFFLAND, Journ. f. Landw. **66**, 187 [1918]; R. OTTO, *Landwirtschl. Jahrbch.* **52**, Erg.-Bd. **1**, 81 [1919]; **56**, Erg.-Bd. **1**, 69; J. G. LIPMAN und H. C. MCLEAN, *Ind. engin. Chem.* **17**, 190 [1925]. Über die Verwendung des Harnstoffs im Gemisch mit anderen Düngemitteln s. Bd. **III**, 23.

Wichtig ist weiter die Verwendung von Harnstoff zur Fabrikation von Kondensationsprodukten mit Formaldehyd (Trioxymethylen, Paraformaldehyd), Acrolein, Furfurol, Ketonen, Glykolen u. s. w., vielfach unter Zusatz anderer Stoffe (H. SCHEIBLER. F. TROSTLER und E. SCHOLZ, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 1305 [1928]). Sie finden als Kunstmassen, Schellack- und Harzersatz, künstliches Glas, Pollopas u. s. w. Anwendung. Ihre ausführliche Behandlung erfolgt im Artikel „Kunstharze".

Wir führen hier nur die bezügliche Literatur u. s. w. an: H. JOHN, *D. R. P.* 392 183 [1928]; *A. P.* 1 355 834, *Schw. P.* 94687, *Holl. P.* 9542 [1919]; *E. P.* 151 016 [1920]; D. BECK, *Schw. P.* 92984 [1920]; F. POLLAK, *F. P.* 542 971, *E. P.* 154 416, 171 094 [1921]; *D. R. P.* 437 533, *Can. P.* 228 001 [1922]; F. POLLAK und K. Ripper, *Can. P.* 232 635, *E. P.* 181 014 [1922]; *BASF, D. R. P.* 403 645, 404 024, 409 847 [1922]; *I. G., D. R. P.* 461 357 [1922]; J. GOLDSCHMIDT und O. NEUSS, *F. P.* 556 529, *E. P.* 187 605, 208 761, *Ö. P.* 95663, 102 791, *Schw. P.* 103 221 [1922]; J. ST. STOKES, *E. P.* 209 697 [1922]; C. ELLIS, *A. P.* 1 536 882 [1922]; I. GOLDSCHMIDT und O. NEUSS, *Holl. P.* 15567 [1923]: *BASF, D. R. P.* 416 252, 416 753 [1923]; F. POLLAK, *D. R. P.* 456 082, *F. P.* 562 320, 568 985, *Schw. P.* 104 339, *Ö. P.* 99415 [1923]; F. POLLAK und K. RIPPER, *A. P.* 1 507 624 [1923]; P. L. H. FAUCHER, *F. P.* 569 823 [1923]; AMBRA AKT.-GES., Zittau, *E. P.* 202 651 [1923]; *I. G., D. R. P.* 433 152, *Ö. P.* 101 656 [1924]; F. POLLAK, *A. P.* 1 701 986, *F. P.* 581 488, *Ö. P.* 107 427, 107 429 [1924]; F. POLLAK und K. RIPPER, *Chem.-Ztg* **18**, 569 582 [1924]; *Österr. Chemiker-Ztg.* **27**, 96 [1924]; AMERICAN CYANAMID CO., New York, *A. P.* 1 658 597 [1924]; SOC. INDUSTRIELLE DES MATIÈRES PLASTIQUES, *F. P.* 603 625 [1924]; *A. P.* 1 645 848, *F. P.* 615 346 [1925]; F. POLLAK, *F. P.* 602 318, 603 875, *E. P.* 238 904, 240 840, 266 389, *Ö. P.* 109 532, 111 534 [1925]; W. HERZOG, *Chem.-Ztg.* **49**, 119 [1925]; J. FRÈRE, Rev. Prod. Chim. **27**, 577 [1925], *BASF, F. P.* 605 970 [1925]; DAMARD LACQUEUR CO., LTD., u. Gen., London, *E. P.* 256 711 [1925]; *Ciba, Schw. P.* 114 705, 117 170, 118 725 [1925]; ROHM & HAAS CO., Delaware, *A. P.* 1 633 337 [1925]; BRITISH CYANIDES CO., LTD., und E. CH. ROSSITER, *E. P.* 266 028 [1925]; *F. P.* 623 983 [1926]; F. POLLAK, *F. P.* 611 973, 624 441, *E. P.* 261 409, *Ö. P* 103 910 [1926]; *I. G., E. P.* 259 950, 262 818, 264 466, 288 346, *Schw. P.* 125 010, 125 011 [1926]; *Ciba, A. P.* 1 654 215, *F. P.* 609 108, 609 109, 611 271, 616 495, 623 087, *E. P.* 249 101, 260 288 [1926]; ROHM & HAAS CO., Delaware, *A. P.* 1 672 848 [1926]; H. SPINDLER, *F. P.* 637 051 [1926]; H. TRAUN & SÖHNE, VORM. HARBURGER-GUMMI-KAMM-CO., Harburg, *F. P.* 618 991, *E. P.* 271 264 [1926]; TOOTAL BROADHURST LEE u. Gen., Ltd., *E. P.* 291 473 [1926]; F. POLLAK, *F. P.* 637 318, *E. P.* 291 366 [1927]; POLLOPAS LTD. & G. SPENCER;

E. P. 301 365 [1927]; *I. G., F. P.* 641 770, 649 104, *E. P.* 278 390, 278 698, 301 133, 308 284 [1927]; ROHM & HAAS CO., Delaware, *F. P.* 619 342 [1927]; F. SMIDT, *E. P.* 281 717, 281 993 [1927]; SILUR TECHN. U. CHEM. PROD. G. M. B. H. und J. THORN, *F. P.* 632 526 [1927]; H. BARTHÉLEMY, Mon. Prod. Chim. **10**, 5 [1927]; BAKELITE CORP. (H. L. BENDER), *E. P.* 280 520. *F. P.* 643 438 [1927]; F. POLLAK, *E. P.* 301 798, *F. P.* 662 627, 662 628 [1928]; BRITISH CYANIDES CO. LTD und E. CH. ROSSITER, *E. P.* 314 358 [1927]; K. RIPPER, *E. P.* 287 568 [1928]; *I. G., E. P.* 287 095, 290 192, 292 595 [1928]; *F. P.* 654 317 [1928]; E. G. BUDD MFG. CO., L. SMIDTH U. LUCO, PRODUCTS CORP., BROOKLYN, *E. P.* 294 253, 294 254 [1928]; H. KAPPELER, *E. P.* 293 872 [1928); BAKELITE, LTD, *F. P.* 658 161 [1928]; dies. und J. W. CRUMP, *E. P.* 309 849 [1928]; M. V. ROGGEN und J. D. de GRANVILLE, *F. P.* 660 949 [1928]; *Ciba, E. P.* 286 250, 302 637 [1928]; *Geigy, E. P.* 305 013 [1928]; BAKELITE, GES. M. B. H., Berlin, *E. P.* 305 211 [1929]; TOLEDO SCALE MFG L, Toledo, *E. P.* 312 343 [1929]; S. GOLDSCHMIDT und R. MAYRHOFER, *E. P.* 316 144 [1929).

Kondensationsprodukte aus Sulfitcellulose und Harnstoff (Klebestoffe, Faserschutz, Beiz- und Gerbmittel: *I. G., D. R. P.* 459 700 [1925].

In der Therapie dient Harnstoff als Diureticum und harnsäurelösendes Mittel, zuerst von KLEMPERER empfohlen (H. STRAUSS, Berl. klin. Wchschr. 58, 375 [1921]). Er wird als Grundlage für Streupulver aller möglichen Arzneistoffe empfohlen, weil er die Gewebe nicht schädigt, reizlos und ungiftig ist (*M. L. B., D. R. P.* 381 292 [1921]). Er erhöht die Löslichkeit des cholsauren Chinins (*Sandoz, Schw. P.* 126 502 [1928]); *A. P.* 1 701 138 [1927]; *E. P.* 282 356 [1927]; *Ö. P.* 111 255 [1927]). Harnstoff ist ein Bestandteil zahlreicher Arzneimittel und weiterhin ein Zwischenprodukt bei der Fabrikation von solchen.

Salzsaurer Harnstoff krystallisiert schwer. Saugt man das sirupöse Salz mit Stärke, Agar-Agar u. s. w. auf, so erhält man ein Produkt, das als „feste Salzsäure" dienen soll (E. PICK, *Ö. P.* 81296 [1917]). Ursal ist salicylsaurer Harnstoff, empfohlen gegen Gicht und Rheumatismus. Acetylsalicylsaurer Harnstoff (*Schmelzp.* 88–89°) ist Diaphor (SCHÜTZ & CO., *D. R. P.* 274 046), auch Diafor genannt; wirkt antirheumatisch, analgetisch und diuretisch (Bd, I, 164). Urol (*Schmelzp.* 106–107°) (SCHÜTZ & DALLMANN, *D. R. P.* 124 426) ist chinasaurer Harnstoff; gegen harnsaure Diathese und Gicht. Urocol (*Merck*) ist ein Gemisch von Urol, Milchzucker und Colchicin (Bd. III, 198). Afenil (*Knoll*, Bd. I, 180) ist ein Doppelsalz aus Harnstoff und Calciumchlorid, $4\,NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + CaCl_2$, auch als Calcosal im Handel; es setzt bei intravenöser Verabreichung die Übererregbarkeit des Nervensystems herab und dichtet die Blutgefäße ab (C. W. ROSE, Berl. klin. Wchschr. **54**, 1030 [1917]; F. R. GREENBAUM, Journ. Amer. pharmac. Assoc. **18**, 784 [1929]). Ureabromin ist die analog zusammengesetzte Verbindung mit Calciumbromid (GEHE & CO., *D. R. P.* 226 224) (*Schmelzp.* 186°); Sedativum, zur Behandlung nervöser, neurasthenischer und hysterischer Zustände, Epilepsie u. a. m. Eine Verbindung von Harnstoff mit Calciumjodid, $6\,NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + CaJ_2 + 2\,H_2O$, *Schmelzp.* 167,5°, ist W. SPITZ patentiert (Jodofortan, *D. R. P.* 318 343 [1916]; vgl. GREENBAUM, a. a. O.). Strontiuran (R. und O. WEIL, Frankfurt a. M.) ist ein Strontium-Harnstoff-Präparat, intravenös gegeben zur Verhütung postoperativer Pneumonien (E. HERRMANN, *Münchn. med. Wchschr.* **72**, 424 [1925]). Doppelverbindungen von Harnstoff mit Natriumthiosulfat sollen bei Arsendermatitis, bei Quecksilber- und Bleivergiftungen Verwendung finden (H. A. METZ LABORATORIES, INC., New York, *A. P.* 1 583 002 [1925]). Eine Verbindung von Harnstoff mit Wasserstoffsuperoxyd, $NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O_2$, wurde von S. TANATAR (*Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **40**, 376 [1908]) dargestellt. Sie findet als Desinfektionsmittel Verwendung, nachdem man ihr durch Zusatz von etwas Citronensäure, Salicylsäure, Gerbsäure u. s. w. (CHEM. FABR. GEDEON RICHTER Budapest, *D. R. P.* 259 826 [1911]), Borsäure, Natriumbisulfat (dieselbe Firma, *D. R. P.* 281 083 [1911]) oder saurem Natriumphosphat (CHEM. WERKE VORM. DR. HEINRICH BYK, *D. R. P.* 291 490 [1911]) größere Beständigkeit verliehen hat. *Merck* stellt dieselbe Verbindung ohne Zuhilfenahme von Stabilisatoren her (*D. R. P.* 303 680 [1911]). Die Substanz kommt als Hyperol oder Perhydrit in den Handel und findet neuerdings in England (von F. W. BERK CO., LTD, fabriziert) Verwendung als Oxydationsmittel und Analysenreagens (J. R. BOOER, Chemistry and Ind. **44**, 1137 [1925]; J. H. FRYDLENDER, Rev. Prod. Chim. **29**, 115 [1926]). Ortizon (*Schmelzp.* 85° unter Zers.) ist anscheinend verschieden von dem vorgenannten Produkt (*Bayer, D. R. P.* 294 725 [1911]). Eine Verbindung aus Harnstoff, Formaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd $\left(CO\begin{matrix}\diagup NH \cdot CH_2 \cdot O - \\ \diagdown NH \cdot CH_2 \cdot O - \end{matrix}\right)_2$ vom *Schmelzp.* 172–174° soll als Desinfektionsmittel dienen (C. V. GIRSEWALD, *D. R. P.* 281 045 [1913]). Doppelverbindungen von Digitoglucotannoiden (d. i. die Gesamtheit der Digitalisglucoside in ihrer natürlichen Form) mit Harnstoff stellt *Knoll* her (*D. R. P.* 444 064 [1924]). Amnesin (*Boehringer*, Bd. I, 455) ist eine Mischung von Morphin-Narcotin mit dem Doppelsalz aus saurem Chininchlorhydrat und Harnstoff. Kondensationsprodukte aus Harnstoff, bromiertem Tannin und Formaldehyd glaubt A. JÜDEFEIND (*D. R. P.* 436 819 [1923]) herstellen zu müssen. Cholacyl, aus Chloracetylcholinchlorid und Harnstoff erhalten (PHARMAZ. INDUSTRIE A.-G. und S. GLAUBACH, *Ö. P.* 109 407 [1925]), senkt den Blutdruck in wesentlich kleinerer Menge als Cholin (S. GLAUBACH und E. P. PICK, Arch. experim. Path. u. Pharm. **110**, 212 [1925]; W. LAMPE, ebenda **123**, 50 [1927]). Unter Harnstoff-Stibamin werden verschiedene Verbindungen verstanden, so eine Verbindung mit Antimonyltartrat $CO(NH_2)_2(C_4H_5O_6 \cdot SbO)_2 + 5\,H_2O$ (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 127) und der Harnstoff aus p-Aminophenylstibinsäure als Ammonsalz $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Sb(OH)(O) \cdot O \cdot NH_4$ (W. N. BROHMACHARI und Mitarbeiter, Ber. ges. Physiol. **31**, 635 [1925]; **32**, 148 [1925]; **34**, 429. 430 [1926]; S. Ch. NIYOGY, *Chem. Ztrlbl.* **1929**, I, 1686). Die letztgenannte Substanz hat sich bei Kala-Azar-Infektion bewährt. Haltbare Silberprotein-Verbindungen mit Harnstoff beschreibt *Bayer* (*D. R. P.* 322 756 [1916]). Ein Narbenerweichungsmittel enthält in Lösung 50% Harnstoff und 1,5% Kaliumrhodanid (*Pharmaz. Zentralh.* **67**, 37 [1926]).

Harnstoff dient zur Herstellung des Süßstoffes Dulcin (Bd. IV, 24). Man braucht ihn ferner zur Fabrikation zahlreicher Verbindungen der Veronalgruppe (s. Diäthylbarbitursäure, Bd. III, 655).

Weiter werden aus Harnstoff erhalten: Adalin (*I. G.*), Bromdiäthylacetylharnstoff (Bd. I, 175), Bromural (*Knoll*), α-Bromisovalerylharnstoff (Bd. II, 680; vgl. G. FLORENCE, *Bull. Soc. chim. France* [4] **43**, 211 [1928]), Jodival (*I. G.*), α-Jodisovalerylharnstoff (*Bayer, D. R. P.* 224 864) sowie die Sedativa Hexahydrobenzoylharnstoff, α-Bromhexahydrobenzoylharnstoff, β-Hexahydrophenyl-α-bromacetylharnstoff (*Sandoz, E. P.* 230 432 [1925]; *F. P.* 592 541 [1925]; *Schw. P.* 109 582 [1924]).

Mit Harnstoff kann man unlösliche fungicid und bakterícid wirkende Verbindungen in wässerige Lösung bringen zwecks Herstellung wirksamer Saatgutbeizen (*I. G., E. P.* 290 364 [1927]).

Sonstige Verwendungsarten. Harnstoff findet als Stabilisator von Celluloid und Sprengstoffen, z. B. Maxim-Geschützpulver (vgl. Bd. IV, 743), Nitrostärke-Ammonnitrat-Sprengstoffen (TROJAN POWDER COMP., New York, *A. P.* 1 510 348 [1920]), Verwendung (vgl. K. ATSUKI, *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 2517). Gießbare Sprengstoffe aus Ammon-(Natrium-)nitrat und Harnstoff stellt die CARBONIT-AKT.-GES., Hamburg, dar (*D. R. P.* 307 040 [1917]; 326 184 [1917]). Geschmolzene Mischungen von Harnstoff und Metallsalzen (Strontium- und Natriumnitrat, Alaun) setzen dieselbe Firma und E. KÖHLER (*D. R. P.* 349 724 [1919]) Sprengstoffen zur Erhöhung der Dichte u. s. w. zu.

Das sog. Rösten des Flachses (Bd. V, 382) und ähnlicher Pflanzenfasern kann sehr gut und schonend durch Harnstoff und Alkalicarbonat, die man dem Röstwasser zusetzt, erfolgen (*BASF, D. R. P.* 411 697 [1924]; *I. G., D. R. P.* 433 366 [1925]; O. FLIEG, Faserforschung **4**, 131 [1924]; FR. TOBLER, ebenda **4**, 141 [1924]. Das Appretieren von Faserstoffen mit harnstoffhaltigen Lösungen soll besondere Vorteile bieten (RADUNER & CO., AKT.-GES., Horn (Schweiz), *D. R. P.* 423 858 [1925]). Harnstofflösungen eignen sich als Fällmittel für Celluloseesterlösungen (*Bayer, D. R. P.* 352 192 [1919]). Harnstoff hindert das Auslaufen von Färbungen und erhält ihren Farbton (HENCKEL & CIE., Holthausen bei Düsseldorf, *E. P.* 276 337 [1927]). Um die Ware dann bei niedriger Temperatur (30—70°) waschen zu können, setzt man dem Waschwasser gewisse Enzyme (Urease oder Pankreasferment) zu (HENCKEL & CIE., *E. P.* 276 338, 276 339 [1927]). Äschern von Häuten und Fellen mit Natriumsulfid und Harnstofflösungen s. M. BERGMANN, E. und A. IMMENDÖRFER, *D. R. P.* 432 686 [1923]; *E. P.* 222 121 [1924]; *F. P.* 585 535 [1924].

Erzeugen von Schwefelfarben der Carbazolgruppe mittels Harnstoffs: *Ciba, E. P.* 270 348 [1927]; 280 595 [1927]. Einstellung basischer Farbstoffe mit Harnstoff (statt Dextrins u. s. w.): *Bayer, D. R. P.* 347 359 [1920]. Verwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf Celluloseacetat: *I. G., E. P.* 262 830 [1926].

Phosphorsaurer Harnstoff ersetzt Säuren in Backpulvern, Limonademischungen, Puddingpulvern (O. BÖRNER, *D. R. P.* 309 933 [1917]). Herstellung von Brotteig mit gärungsbeschleunigenden Mitteln, wie Harnstoff nebst Salzen: A. K. EPSTEIN, *A. P.* 1 657 379 [1925]. Harnstoff soll kohlenhydratreichen Futtermitteln für Wiederkäuer (Hammel) zugesetzt werden (VEREIN DER SPIRITUS-FABRIKANTEN IN DEUTSCHLAND, Berlin, *D. R. P.* 325 443 [1918]; W. VOELTZ, *Biochem. Ztschr.* **102**, 151 [1920]). Er soll als Hefenährmittel statt der Ammonsalze dienen (STG., *Ztschr. Spiritusind.* **44**, 387 [1921]). Härten von Fetten und Ölen unter Zuhilfenahme von Harnstoff: R. v. DER HEIDE, *D. R. P.* 482 919 [1926]; Darstellung von *konz.* Essigsäure mittels Harnstoffs: *I. G., E. P.* 312 173 [1929].

Harnstoff fördert das Reifen photographischer Plattenemulsionen. Zusatz zu elektrischen Isoliermitteln: *I. G., F. P.* 647 656 [1928]. Harnstoff als Vulkanisationsbeschleuniger: NORWALK TIRE AND RUBBER COMP., Norwalk, *A. P.* 1 503 429 [1919]; 1 503 430 [1922]. Produkte aus Gummisäuren und Harnstoff: M. MELAMED, *F. P.* 648 139 [1928]. Harnstoff und Kupfersalze als Pflanzenschutzmittel: J. KREIDL, *Ö. P.* 105 065 [1927]. Harnstoff wird gebraucht bei der Darstellung von Äthylnitrit aus Alkohol und Salpetersäure, zur Darstellung von Borstickstoff (Bd. II, 542). Darstellung von Kaliumbromid aus Harnstoff mit Brom und Alkalicarbonat: J. H. VAN DER MEULEN, *D. P. a.* M. 95525; s. Bd. II, 685.

Analytisches. Zum Nachweis von Harnstoff dienen das Nitrat und Oxalat. Mit Furfurollösung und Salzsäure gibt er eine violette bis purpurviolette Färbung (H. SCHIFF, *B.* **10**, 774 [1877]). Beim Erhitzen von Harnstoff entsteht etwas Biuret, das durch die bekannte Rotviolettfärbung mit Kupfersulfat und Natronlauge erkannt wird. Farbreaktionen s. auch H. J. H. FENTON, *Journ. chem. Soc. London* **83**, 189 [1903]. Auch die Hydrazinbildung (Reduktionskraft!), die mit Natriumhypobromit unter geeigneten Versuchsbedingungen eintritt, kann zum Nachweis dienen (F. PISANI, *Annali Chim. appl.* **18**, 555 [1928]). Über qualitativen Nachweis von Harnstoff und verwandten Verbindungen (Cyanamid, Dicyandiamid, Dicyandiamidin, Thioharnstoff, Nitrate) s. auch G. H. BUCHANAN, *Ind. engin. Chem.* **15**, 637 [1923].

Die quantitative Bestimmung des Harnstoffs hatte früher ausschließlich physiologisches, jetzt aber auch technisches Interesse. Es sind sehr zahlreiche Bestimmungsverfahren in Gebrauch oder vorgeschlagen worden. Ein Teil beruht auf der Hydrolyse des Harnstoffs mit Mineralsäuren und Titration des in Freiheit gesetzten Ammoniaks. Nach anderen zersetzt man den Harnstoff mit Natriumhypobromit und mißt den freigewordenen Stickstoff: $CH_4ON_2 + 3\,NaOBr + 2\,NaOH = 3\,NaBr + Na_2CO_3 + 3\,H_2O + N_2$ (nur annähernd richtig!) oder titriert das überschüssige Brom zurück (*Lunge-Berl* **1**, 187; s. auch G. FRERICHS und E. MANNHEIM, *Arch. Pharmaz* **256**, 112 [1918]; E. DEKEUWER und L. LESCOEUR, Compt. rend. Soc. de biol. **82**, 445 [1918]; L. LESCOEUR, Journ. Pharm. Chim. [7] **20**, 305, 343, 374 [1919]; P. FLEURY, ebenda [7] **22**, 449 [1920]; E. A. WERNER, *Journ. chem. Soc. London* **121**, 2318 [1922]; M. JANET, Journ. Pharm. Chim [7] **26**, 160 [1922]; B. M. MARGOSCHES und H. ROSE, *Biochem. Ztschr.* **136**, 119 [1923]; **137**, 542 [1923]). Man verfährt zur titrimetrischen Bestimmung beispielsweise wie folgt (*Lunge-Berl* **3**, 878): 50 cm^3 $n/_{10}$-Bromid-bromatlösung (2,7837 *g* $KBrO_3$ + 12 *g* KBr in 1000 cm^3 H_2O) versetzt man mit 5 cm^3 Salzsäure (*D* 1,124) und gibt sofort und auf einmal so viel 15%ige Kalilauge hinzu, bis die rotbraune Färbung hellstrohgelb geworden ist (etwa 12 cm^3). Nach

5′ versetzt man mit 30 cm^3 Wasser und 10 cm^3 der Harnstofflösung (1 g in 500 cm^3 Wasser = 0,02 g Harnstoff) und neutralisiert tropfenweise mit n-Salzsäure. Man schwenkt 1′, läßt 1 h stehen, gibt 2 g Kaliumjodid und 10 cm^3 Salzsäure (D 1,124) hinzu und titriert das Jod mit $n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung. 1 cm^3 derselben entspricht 0,001001 g Harnstoff. Eine gravimetrische Bestimmung beruht auf der Fällung des Harnstoffs mit Xanthydrol als Dixanthylharnstoff $\left[O{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}CH\cdot NH\right]_2 CO$ (R. FOSSE, Bull. Sciences Pharmacolog. **21**, 502, 504, 507 [1914]; *Ann. Chim.* [9] **6**, 13, 155 [1916]). E. A. WERNER und W. R. FEARON, *Journ. chem. Soc. London* **117**, 1356 [1920]). Vergleich dieser 3 Verfahren: R. FOSSE, Ann. Inst. Pasteur **30**, 642, 739 [1917]; PHILIBERT, *Journ. Pharm. Chim.* [7] **19**, 335, 386, 434 [1919]; J. CARRA, Ber. Ges. Physiol. **10**, 181; *Chem. Ztribl.* **1922**, II, 468. Andere Verfahren seien unerwäunt.

Bestimmung des Harnstoffs in Düngemitteln als Oxalat: E. B. JOHNSON, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **40** T, 126 [1921]; TH. SABALITSCHKA und G. KUBISCH, Ztschr. f. Pflanzenernährung und Düngung, Abt. A, **3**, 406 [1924]. Bestimmung von Harnstoff im Gemisch mit Dicyandiamid, Dicyandiamidin und Cyanamid: K. D. JACOB, *Ind. engin. Chem.* **15**, 1175 [1923]. Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Harnstoff-Nitratgemisch: R. LUCAS und W. HIRSCHBERGER, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 99 [1929]. Untersuchung von Kalkstickstoff mit hohem Gehalt an Harnstoff und Dicyandiamid: E. ILENE und A. VAN HAAREN, *Ztschr. angew. Chem.* **31**, 129 [1918].

Ältere Literatur sehr ausführlich in BEILSTEINS Handbuch der organischen Chemie, Bd. 3, Berlin 1921, S. 51.

Aliphatische Harnstoffderivate.

Methylharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. Zerfließliche Prismen. *Schmelzp.* 102°; D 1,204; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Darstellung durch Umsetzung von Methylaminsulfat mit Kaliumcyanat.

Äthylharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. Nadeln. *Schmelzp.* 92°; D^{18} 1,213; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, siedendem Benzol, unlöslich in absolutem Äther und Schwefelkohlenstoff. Darstellung aus Äthylaminsulfat und Kaliumcyanat.

Symmetrischer Dimethylharnstoff, $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, Prismen. *Schmelzp.* 102,5°; *Kp* 268–270°; D 1,142; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Darstellung aus Methylamin und Phosgen (W. MARCKWALD, *B.* **23**, 3207 [1890]). Darstellung aus salzsaurem Methylamin und Harnstoff s. T. L. DAVIS und K. C. BLANCHARD, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 1816 [1923].

Symmetrischer Diäthylharnstoff, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. Tafeln oder Nadeln, *Schmelzp.* 112,5°; *Kp* 263° (korr.); D 1,0415; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Darstellung aus salzsaurem Äthylamin und Harnstoff, wie Dimethylharnstoff (s. o.).

Methyl- und Äthylharnstoff werden mit Zinkoxyd zusammen als Vulkanisationsbeschleuniger empfohlen (NORWALK TIRE AND RUBBER COMP., Norwalk, *A. P.* 1 503 429 [1919], 1 503 430 [1922]. Aus Methylharnstoff stellt *Merck* (*D. R. P.* 427 417 [1924]) mit Kohlensäurediäthylestern Methylallophansäureester her. Methylharnstoff dient zur Synthese von Theobromin. Alkylharnstoffe, insbesondere Äthylharnstoff, werden mit Urethan u. s. w. zusammen gebraucht, um wenig lösliche Arzneimittel in wässerige Lösung zu bringen (*Ciba*, *A. P.* 1 526 633 [1924]; *E. P.* 218 982 [1924]; 277 003 [1924]; *Schw. P.* 105 814 [1923]; 129 489 [1927]). Ein Dial und Pyramidon enthaltendes ist z. B. das Cibalgin (Bd. **III**, 437). Demselben Zweck dient symmetrischer Dimethylharnstoff. Eben diesen braucht man zur Synthese von Theophyllin. Er wird ferner gleich dem Diäthylharnstoff zum Gelatinieren von Nitrocellulose in Vorschlag gebracht (T. L. DAVIS, *A. P.* 1 654 114 [1922]).

Methylolharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$. Prismen (aus Alkohol). *Schmelzp.* 111°; leicht löslich in kaltem Wasser und in Methylalkohol, unlöslich in Äther. Darstellung aus Harnstoff und Formaldehyd mittels Bariumhydroxyds oder wenig Alkalis (E. EINHORN und A. HAMBURGER, *B.* **41**, 27 [1908]; *A.* **361**, 131 [1908]; G. WALTER, *F. P.* 625 146 [1926]; *E. P.* 284 272 [1926]).

Symmetrischer Dimethylolharnstoff, $HO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$, Prismen aus Alkohol, Blättchen aus Wasser. Sintert bei 121°, schmilzt bei 126° und wird bei 137–138° wieder fest. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und warmem Alkohol. Darstellung aus Harnstoff und Formaldehyd mittels Barytwassers und Alkalis (A. EINHORN und A. HAMBURGER, *B.* **41**, 26 [1908]. G. WALTER, a. a. O.).

Methylolharnstoff und in weit höherem Maße Dimethylolharnstoff sind zur Herstellung von Kunstharzen, plastischen Massen u. s. w. vorgeschlagen worden. Sie stellen häufig Zwischenprodukte bei der Herstellung solcher Präparate aus Harnstoff und Formaldehyd dar. Siehe C. ELLIS, *A. P.* 1 536 881, 1 536 882 [1922];

Ciba, Schw. P. 118 725 [1925]; *F. P.* 616 495 [1926]; G. WALTER, *F. P.* 625 145 [1926]; *I. G., F. P.* 641 420 [1926]; *E. P.* 261 029 [1926]; 266 752 [1927]; 282 635 [1927]; *E. P.* 306 875 [1927]; *A. P.* 1 699 245 [1927]; POLLOPAS LTD., Nottingham, *E. P.* 301 626 [1927]; *I. G., F. P.* 651 036 [1928]; *E. P.* 296 361 [1928]; *E. P.* 301 696 [1928].

Diäthylacetylharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$. Nadeln (aus heißem Wasser). *Schmelzp.* 207,5°; löslich in 120 Tl. heißem Wasser. Darstellung aus Diäthylmalonsäure und Harnstoff durch Kondensation mittels Phosphoroxychlorids (GEBRÜDER v. NIESSEN, *D. R. P.* 144 431; E. FISCHER und A. DILTHEY, *A.* **335**, 365 [1904]), mittels Phosgens (A. EINHORN, *A.* **359**, 159 [1908]), mittels rauchender Schwefelsäure (E. FISCHER und A. DILTHEY, *A.* **335**, 364 [1904]). Aus Diäthylmalonsäuremonoureid durch Erhitzen (GEBRÜDER v. NIESSEN, *D. R. P.* 144 431; E. FISCHER und A. DILTHEY, *A.* **335**, 364 [1904]), aus Diäthylacetylchlorid mit Harnstoff (F. BOEDECKER, *A. P.* 1 633 392 [1926]).

Dipropylacetylharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_3H_7)_2$. Nadeln (aus Alkohol). *Schmelzp.* 192,5° (korr.); löslich in 520 Tl. heißem Wasser. Darstellung ganz analog der vorbeschriebenen Verbindung (Literatur daselbst).

Allylisopropylacetylharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_3H_5)(C_3H_7)$. *Schmelzp.* 194—194,5°. Darstellung aus Allylisopropylbarbitursäure durch Erhitzen mit 3—5%igem Ammoniak (H. HOFFMANN-LA ROCHE, AKT.-GES., Basel, *D. R. P.* 459 903 [1926]; *E. P.* 264 804 [1926]; *Schw. P.* 119 327 [1926]).

Diallylacetylharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_3H_5)_2$. *Schmelzp.* 156—157°. Darstellung gleich der vorbeschriebenen Verbindung (s. auch F. BOEDECKER, *A. P.* 1 633 392 [1916]; *Riedel, Schw. P.* 129 798 [1927]).

Alle diese Substanzen sind Hypnotica und Sedativa.

Diäthylbromacetylharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CBr(C_2H_5)_2$ ist Adalin (*I. G.*; Bd. I, 175), Somben (SANABO-CHINOIN, FABR. CHEM. PHARMAZ. PROD., G. M. B. H., Wien und Ujpest). Neuere Darstellungsverfahren s. *Bayer, D. R. P.* 347 609 [1919]; *Schw. P.* 92296 [1918]; *Ö. P.* 87799 [1918]. Das Demalgon der SANABO-CHINOIN-GES. soll ein Additionsprodukt von 3 *Mol.* Pyramidon und 2 *Mol.* Adalin sein (*Schmelzp.* 88—90°) (*Apoth.-Ztg.* **41**, 1000 [1926]).

α-***Bromisovalerylharnstoff,*** $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$, ist Bromural (*Knoll*) (Bd. II, 680) und Albromon (SANABO-CHINOIN) (*Apoth.-Ztg.* **41**, 1000 [1926]).

Diese beiden Verbindungen sind Schlafmittel und Sedativa. Demalgon gegen Neuralgien, Schmerzen aller Art. Über ähnliche Verbindungen s. auch E. FOURNEAU und G. FLORENCE, *Bull. Soc. chim. France* [4] **41**, 1518 [1927]; **43**, 1027 [1928]. Acylderivate derartiger Ureide werden von *Bayer* beschrieben im *D. R. P.* 286 760 [1913]; *Ö. P.* 88457 [1918]; *Schw. P.* 90804 [1912]; *A. P.* 1 424 236 [1921].

Aromatische Harnstoffderivate.

Symmetrischer Diphenylharnstoff, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Rhombische Prismen (aus Alkohol). *Schmelzp.* 235°. *D* 1,239; ziemlich wenig löslich in heißem Alkohol. Darstellung durch Einleiten von Phosgen in eine wässerige Suspension von Anilin (W. HENTSCHEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **27**, 499 [1883]), durch Erhitzen von Harnstoff mit 3 Tl. Anilin auf 150—170° (*Bayer, A.* **131**, 252 [1864]; T. L. DAVIS und H. W. UNDERWOOD jr., *Journ. Amer. chem. Soc.* **44**, 2595 [1922]) oder durch Kochen von Harnstoff mit salzsaurem Anilin in wässeriger Lösung (Ausbeute bis 90%) (T. L. DAVIS und K. C. BLANCHARD, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 1816 [1923]). Eine neuere Darstellung aus Eisenpentacarbonyl und Nitrobenzol bei Gegenwart von verdünnter Kalilauge (*I. G., D. R. P.* 441 179 [1925]) hat nur theoretisches Interesse. Diphenylharnstoff hat bislang nur wenig praktische Bedeutung. Kondensationsprodukte mit Butyraldehyd oder Aldol werden als Vulkanisationsbeschleuniger vorgeschlagen (B. F. GOODRICH COMP., New York, *A. P.* 1 559 925 [1923]). Der Harnstoff ist die Muttersubstanz eines Teils der folgenden Verbindungen.

Symmetrischer Dimethyldiphenylharnstoff, Dimethylcarbanilid,

$$C_6H_5 \cdot (CH_3)N \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5.$$

Monoklin prismatische Tafeln (aus Alkohol). *Schmelzp.* 121°; *Kp* 350°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Durch Einwirkung von Phosgen auf Methylanilin in warmer Benzollösung erhält man Methylphenylcarbamidsäurechlorid, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot COCl$ (*Schmelzp.* 88—89°). Es gibt beim Erwärmen mit Methylanilin und etwas Zinkstaub den genannten Harnstoff (W. MICHLER und R. ZIMMERMANN, *B.* **12**, 1165 [1879]). Bequemer ist die direkte Darstellung aus Phosgen und Methylanilin in Benzol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff u. s. w. bei etwa 70° (*Du Pont* [A. P. TANNBERG und H. WINKEL]; *E. P.* 144 681 [1920]; *A. P.* 1 437 027 [1918]; 1 477 087 [1918]). Man kann mit dieser Darstellung die Trennung von Methylanilin und Dimethylanilin verbinden. Dieses Gemisch gibt nämlich mit Phosgen in einem Lösungsmittel den Dimethyldiphenylharnstoff neben salzsaurem Dimethylanilin (NOBEL INDUSTRIES LTD., London, übertragen von *Du Pont, E. P.* 211 245 [1922]; vgl. BRITISH DYESTUFFS CORP. LTD., R. W. EVERATT und E. H. RODD, Manchester, *E. P.* 243 923 [1926]; *A. P.* 1 670 850 [1927]; *F. P.* 634 906 [1927]).

Symmetrischer Diäthyldiphenylharnstoff, Diäthylcarbanilid,

$C_6H_5 \cdot (C_2H_5) \cdot N \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$.

Krystalle (aus Alkohol). *Schmelzp.* 79°; *Kp* 325—330°. Gibt mit Oxydationsmitteln (Nitrit, Nitrat u. s. w.) und Schichten der Lösung mit *konz.* Schwefelsäure eine intensiv himbeerrote Färbung (Grenze der Empfindlichkeit 1 : 250 000) (L. DESVERGNES, *Ann. Chim. analyt. appl.* [2] **6**, 102 [1924]). Darstellung analog der der vorbeschriebenen Verbindung.

Asymmetrischer Diäthyldiphenylharnstoff, $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. Blättrige Krystalle. *Schmelzp.* 54°; leicht löslich in Alkohol. Man stellt aus Diphenylamin und Phosgen in Chloroform- und Toluollösung Diphenylcarbamidsäurechlorid (Blättchen, *Schmelzp.* 85°) her (W. MICHLER, *B.* **8**, 1665 [1875]; **9**, 996 [1876]; CONDUCHÉ, *Ann. Chim.* [8] **13**, 71 [1908]; *BASF, D. R. P.* 285 134 [1913]) und setzt es mit Diäthylamin um (W. MICHLER, *B.* **9**, 711 [1876]).

Tetraphenylharnstoff, $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. Rhombisch-bipyramidale Krystalle (aus Alkolol). *Schmelzp.* 183°; *D* 1,222. Man erhitzt das wie oben gewonnene Diphenylcarbamidsäurechlorid kurze Zeit mit Diphenylamin und etwas Zinkstaub; Ausbeute quantitativ (W. MICHLER und R. ZIMMERMANN, *B.* **12**, 1166 [1879]; vgl. W. MICHLER, *B.* **9**, 710 [1876]).

Die vier vorbeschriebenen Verbindungen werden in der Celluloidindustrie als Gelatinierungsmittel statt des Camphers benutzt (Diäthyldiphenylharnstoff = Mollit I; Bd. **III**, 164; A. NOLL, *Farben-Ztg.* **32**, 1553; *Papierfabrikant* **25**, 65 [2927]). Auf ihre Verwendung als Stabilisatoren für Nitrocellulose (Centralite) wurde bereits Bd. **III**, 164 hingewiesen. Centralit I (symmetrischer Diäthyldiphenylharnstoff) wird bevorzugt. Untersuchung des Stabilisierungsvorganges mit ihm s. H. LÉCORCHÉ und P.-L. JOVINET, *Comt. rend. Acad. Sciences* **187**, 1147 [1928]. Explosionstemperatur von Nitroglycerinpulver und Schießbaumwolle mit verschiedenen Zusätzen dieses Centralits s. H. NURAOUR, *Bull. Soc. chim. France* [4] **39**, 841 [1926]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **187**, 289 [1928] In nitroglycerinhaltigen Schießpulvern kann man das Nitroglycerin ganz oder teilweise durch ein eutektisches Gemisch aromatischer Nitroverbindungen und Centralit I ersetzen (SOCIÉTÉ BOMBRINI-DELFINO, Italien, *F. P.* 613 205 [1926]). Bestimmung der Centralite in rauchlosen Pulvern s. O. TUREK, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 999; LECORCHÉ und JOVINET, Memorial Poudres **23**, 69; *Chem. Ztrlbl.* **1928**, II, 1050.

Über Nitroderivate der Centralite s. A. APARD, Memorial Poudres **22**, 180 [1926].

Über Analoga der Centralite, dargestellt z. B. aus Äthylphenylcarbamidsäurechlorid und Methyl-o-toluidin, also $C_6H_5 \cdot (C_2H_5)N \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ u. s. w., die gleichen Bestimmungszweck haben, s. FABRIQUES DE PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE DE LAIRE, Issy, *D. R. P.* 323 534 [1914].

m,m'-Diamino-diphenylharnstoff, 3,3'-Diaminocarbanilid. Nadeln. *Schmelzp.* 208—209°. Entsteht durch Nitrierung von Carbanilid und Reduktion der bei 234° schmelzenden Dinitroverbindung. Der Harnstoff liefert Azofarbstoffe (*Bayer, D. R. P.* 216 685; *Agfa, D. R. P.* 231 109, 232 790) und kann auch gleich seiner Diformylverbindung zur Darstellung von Acridinfarbstoffen dienen (*Agfa, D. R. P.* 303 203 [1917]; 307 165 [1917]).

$NH \cdot CO \cdot NH$ (zwei Benzolringe, je mit NH_2 in m-Stellung)

p,p'-Diamino-diphenylharnstoff, 4,4'-Diaminocarbanilid. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Kann aus der entsprechenden Dinitroverbindung (Nadeln vom *Schmelzp* 312°) durch Reduktion von Zinn und Salzsäure erhalten werden (H. WITTENET, *Bull. Soc. chim. France* [3] **21**, 150 [1899]). Besser erhält man ihn durch Erhitzen von p-Aminoacetanilid mit Harnstoff. Es bildet sich dann zuerst das Diacetylderivat (*Schmelzp.* 334°), das man durch Kochen mit verdünnter Salzsäure verseift (H. SCHIFF und A. OSTROGOWICH, *A.* **293**, 376 [1896]). Am einfachsten aber ist es, 216 *kg* p-Phenylendiamin mit 60 *kg* Harnstoff auf 110—120° oder in Gegenwart von 600 *kg* o-Dichlorbenzol auf 130° zu erhitzen, bis die Ammoniakentwicklung nachgelassen hat. Dann wird das Dichlorbenzol abgeblasen, der Rückstand in Salzsäure gelöst und das Filtrat mit Soda gefällt (*I. G., D. R. P.* 450 183 [1925]; *E. P.* 254 667 [1926]).

$NH \cdot CO \cdot NH$ (zwei Benzolringe, je mit NH_2 in p-Stellung)

Die Verbindung ist die Muttersubstanz mehrerer Azofarbstoffe, so des Baumwollgelb G (*BASF, D. R. P.* 47902; s. auch *D. R. P.* 46737), des Salmrot (*BASF, D. R. P.* 46737, 50852; *Bayer, D. R. P.* 216 685), die nicht mehr im Handel sind. Neuere Azofarbstoffe s. *BASF, E. P.* 245 674 [1925]; *F. P.* 599 566 [1927]; AMALGAMATED DYESTUFF AND CHEMICAL WORKS, INC., New York, *A. P.* 1 617 244 [1927].

p,p'-Diaminodiphenylharnstoff-m,m'-disulfosäure, 4,4'-Diaminocarbanilid-3,3'-disulfosäure. Farblose Nadeln; in Wasser sehr wenig löslich. Gibt eine unlösliche gelbe Tetrazoverbindung. Zur Darstellung (*Bayer, D. R. P.* 140 613) behandelt man 4-Nitranilin-3-sulfosäure (E. EGER, *B.* **21**, 2579 [1888]) in sodaalkalischer Lösung mit Phosgen und reduziert das Kondensationsprodukt mit Eisenfeilspänen, oder man behandelt p-Phenylendiaminsulfosäure (s. auch E. und H. ERDMANN, *D. R. P.* 64908) in warmer wässeriger Lösung mit Phosgen, indem man die freiwerdende Salzsäure zeitweilig neutralisiert.

$NH \cdot CO \cdot NH$ (zwei Benzolringe, je mit SO_3H bzw. HO_3S und NH_2)

Dulcin, p-Äthoxyphenylharnstoff, ist bereits Bd. **IV**, 24, kurz behandelt worden. Den dort erwähnten Darstellungsverfahren reiht sich eine Anzahl neuerer an. Besonders glatt erhält man die Verbindung, wenn man eine wässerige Alkalicyanidlösung nach Zusatz von Natriumhypochlorit oder Natriumsuperoxyd mit salzsaurem Phenetidin versetzt (Natriumcyanat Zwischenprodukt!)

$NH \cdot CO \cdot NH_2$ — C_6H_4 — OC_2H_5

(*Riedel, D. R. P.* 335 877 [1919]). A. SONN (*D. R. P.* 399 889 [1920]; *E. P.* 206 083 [1923]; *Schw. P.* 103 646 [1923]) kombiniert die Darstellung des Phenacetins mit der des Dulcins. Die bei der Darstellung des Antipyreticums abfallende verdünnte Essigsäure benutzt er, um Phenetidin zu lösen und es mit Kaliumcyanat zu Dulcin umzusetzen. Daß Dulcin nicht gesundheitsschädlich ist, wird erneut von W. UGLOW (*Arch. Hygiene* **95**, 89 [1925]) gezeigt. Die Pharmakologie des Dulcins s. bei E. ROST und A. BRAUN, *Arbb. Gesundheitsamt* **57**, 212 [1926]. Zusammenfassende Berichte über Darstellung und Eigenschaften des Dulcins liefern P. SIEDLER, *Chem.-Ztg.* **40**, 853 [1916]); W. HERZOG, *Ztschr. angew. Chem.* **36**, 223 [1923]; A. B. LORGES, *Rev. Chim. ind.* **35**, 109 [1926); W. HERZOG, Metallbörse **17**, 2668, 2724, 2781 [1927], meist im Vergleich mit Saccharin, Glucin u. s. w. Bestimmung des Dulcins mit Xanthydrol s. G. REIF, *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **47**, 238; *Chem. Ztrlbl.* 1924, II, 900.

Besondere Beachtung verdienen die Arbeiten über den Süßungsgrad des Dulcins, Saccharins u. s. w. Dulcin-Saccharin-Gemische zeigen bekanntlich einen höheren Süßungsgrad, als sich durch einfache Addition des Süßungsgrades der Komponenten ergibt (TH. PAUL, *Chem.-Ztg.* **47**, 767 [1920]); **45**, 138, 705 [1921]; *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **43**, 137 [1922]; K. TÄUFEL und B. KLEMM, ebenda **50**, 264 [1926]). Die Herstellung solcher Gemische ist *Riedel* patentiert (*D. R. P.* 425 605 [1920]).

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, durch Einführung gewisser Gruppen in das Dulcinmolekül Substanzen mit größerer Süßkraft zu gewinnen: (*Riedel, D. R. P.* 323 298 [1917]; 339 101 [1920]; *Boehringer, D. R. P.* 367 611 [1922]; 377 816 [1921]; 377 817 [1921]; *Riedel, D. R. P.* 414 259 [1922]) Doch ist das Ziel anscheinend noch nicht erreicht worden. Wenigstens befindet sich keine dieser Verbindungen im Handel. Siehe über solche Dulcinderivate und -analoge: H. THOMS, *Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **3**, 133 [1893]; L. SPIEGEL und S. SABBATH, *B.* **34**, 1935 [1901]; H. THOMS und K. NETTESHEIM, *Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **30**, 227 [1920]; F. BOEDECKER und R. ROSENBUSCH, ebenda **30**, 251 [1920]; M. BERGMANN, F. CAMACHO und F. DREYER, ebenda **32**, 249 [1922].

Germanin. Zu den kompliziertesten Harnstoffderivaten gehören das Germanin und seine Analoga, die neuerdings zur Bekämpfung der Trypanosomenkrankheiten gebraucht werden (*Bayer, D. R. P.* 278 122, 284 938, 289 107, 289 163, 289 270, 289 271, 289 272, 291 351). „Fourneau 309" ist anscheinend mit „*Bayer* 205", d. i. Germanin, identisch. Synthese der Verbindung s. E. FOURNEAU, J. TRÉFOUEL und J. VALLEÉ, *Compt. rend. Acad. Sciences* **178**, 675 [1924]; Ann. Inst. Pasteur **38**, 81 [1924]. Zahlreiche ähnliche Verbindungen, erprobt bei verschiedenen Infektionskrankheiten, beschreiben J. E. R. MCDONAGH, Brit. Medical Journ. **1926**, I, 693; F. H. CARR, Ind. Chemist. chem. Manufacturer **2**, 10 [1926]; H. BAUER, *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 680 [1926]; L. WEISS, ebenda **40**, 394 [1924]; H. BAUER und J. BECKER, *Chem. Ztrlblt.* **1929**, I, 2970.

Harnstoffe der Naphthalinreihe. Aus 6-Amino-1-naphthol-3-sulfosäure erhält man mit Phosgen den Harnstoff nebenstehender Formel (*Bayer D. R. P.* 116 200), eine in Wasser leicht lösliche, mit Kochsalz aussalzbare Verbindung. Sie ist das Ausgangsmaterial für verschiedene Echtscharlachsorten (Bd. **II**, 257), die man durch Kupplung mit 2 gleichen oder verschiedenen Diazoverbindungen aus ihr erhält (*Bayer, D. R. P.* 122 904, 126 133).

$HO_3S—C_{10}H_5(OH)—NH \cdot CO \cdot NH—C_{10}H_5(OH)—SO_3H$

Die gleichen Azofarbstoffe erhält man aus den Azofarben der obigen Aminonaphtholsulfosäure durch Einwirkung von Phosgen (*Bayer, D. R. P.* 132 511). Harnstoffe der Naphthalinreihe s. ferner in den *D. R. P.* 289 270, 289 271 von *Bayer*. Unsymmetrische Harnstoffderivate, 2 verschiedene Aminonaphtholsulfosäuren durch *CO* gebunden enthaltend, s. im *D. R. P.* 135 167 von *Bayer*. m-Toluylendiaminsulfosäure kann man mit 2 *Mol.* 6-Amino-1-naphthol-3-sulfosäure zu einem Doppelharnstoff verbinden, aus dem man dann weiter durch Kupplung mit 2 *Mol.* Diazoverbindung verschiedene Azidinechtscharlachsorten erhält (*Jäger, D. R. P.* 236 594). Einen gemischten Harnstoff gewinnt man ferner durch Verknüpfung von 7-Amino-1-naphthol-3-sulfosäure mit p-Aminoacetanilid mittels Phosgens (BRITISH DYESTUFFS CORP. LTD. und Genossen, *F. P.* 631 116 [1927]).

Harnstoffe der Anthrachinonreihe. Hierher gehört der 2·2'-Dianthrachinonylharnstoff, der als Helindongelb 3 GN im Handel war (*M. L. B., D. R. P.* 232 039 [1909]), erhalten aus 2-Aminoanthrachinon mit Phosgen in siedendem Nitrobenzol, ferner das nicht mehr im Handel befindliche Helindonbraun 3 GN (*M. L. B., D. R. P.* 236 375 [1909]), das durch Kupplung von 2-Anthrachinonylaminocarbonsäurechlorid $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_3 \cdot NH \cdot COCl$ mit 1,5-Diaminoanthrachinon entsteht.

Diese und analoge Verbindungen bilden sich auch bei Einwirkung von Aminoanthrachinon auf chlorameisensaure Alkylester (*M. L. B., D. R. P.* 242 292 [1909]), auf Urethane (*M. L. B., D. R. P.* 238 552 [1909]) oder Harnstoff (*M. L. B., D. R. P.* 238 551 [1909]; 238 553 [1909]). Gemischte Harnstoffe erhält man aus Anthrachinonylaminocarbonsäurechlorid mit Aminen in Nitrobenzol bei Gegenwart von Natriumacetat (*M. L. B., D. R. P.* 231 853, 236 978, 236 980, 236 984 [1909]), mit Diaminen (*M. L. B., D. R. P.* 236 983 [1909]), mit heteronuclearen Diaminoanthrachinonen (*M. L. B., D. R. P.* 238 550 [1909]); ferner aus Harnstoffchloriden (Urethanen, Isocyanat) der Benzolreihe mit Aminoanthrachinonen (*M. L. B., D. R. P.* 229 111, 236 979, 236 981 [1909]). Interessant ist, daß man auch den Harnstoff der 3-Aminobenzoylbenzoesäure durch Einwirkung von *konz.* Schwefelsäure in einen Anthrachinonharnstoff überführen kann (*Agfa, D. R. P.* 281 010 [1913]).

Thioharnstoffe.

Thioharnstoff, Thiocarbamid, $NH_2 \cdot CS \cdot NH_2$, entdeckt von J. E. REYNOLDS (*Journ. chem. Soc. London* **22**, 2; *A.* **150**, 224 [1869]). Über seine Konstitution s. E. A. WERNER, *Journ. chem. Soc. London* **115**, 1168 [1919]; H. LECHER und Mitarbeiter, *A.* **438**, 169 [1924]; **445**, 35, 77 [1925]; **456**, 192 [1925]; A. HUGERSHOFF, *B.* **58**, 2477 [1925]). Krystallisiert rhombisch bipyramidal in dicken Krystallen aus Alkohol. Ist er mit Ammoniumrhodanid verunreinigt, so bildet er breite Nadeln. *Schmelzp.* 180°; *D* 1,405. 100 Tl. Wasser lösen 9,10 *g*; 100 Tl. Pyridin 12,50 *g* bei gewöhnlicher Temperatur. Schwer löslich in Äther, fast unlöslich in der Kälte in starkem Alkohol. Charakteristisch für Thioharnstoff ist seine Neigung, mit Metallsalzen Doppelverbindungen einzugehen. Beim Erhitzen auf 160—170° lagert sich Thioharnstoff größtenteils in Ammoniumrhodanid um (J. VOLHARD, *B.* **7**, 93 [1874]; *Journ. prakt. Chem.* [2] **9**, 11 [1870]); während er bei längerem Erhitzen auf 170—180° in Guanidinrhodanid und thiokohlensaures Ammon übergeht (VOLHARD). Umgekehrt bildet er sich aus Ammoniumrhodanid bei Schmelzen, wobei bei 170 bis 182° das Gleichgewicht erreicht ist, sobald 25% Thioharnstoff entstanden sind (J. E. REYNOLDS und E. A. WERNER, *Journ. chem. Soc. London* **83**, 4 [1903]): $NH_4 \cdot S \cdot CN \rightleftarrows NH_2 \cdot CS \cdot NH_2$. Als Bildung sei noch die durch Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Ammoniumcarbonat im Druckrohr auf 160° erwähnt, die quantitativ erfolgt (G. INGHILLERI, *Gazz. Chim. Ital.* **39**, I, 635 [1909]).

Zur Darstellung im kleinen benutzt man stets das Schmelzen von rohem Ammoniumrhodanid. Man erhitzt, bis ein kleinblasiger gelber Schaum nebst lebhafter Entwicklung von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff auftritt, gibt allmählich Wasser hinzu, entfernt überschüssiges Ammoniumrhodanid durch kalten starken Alkohol und krystallisiert den Thioharnstoff aus Wasser um (A. CLAUS, *B.* **6**, 727 [1873]; *A.* **179**, 113 [1875]; vgl. J. VOLHARD, *B.* **7**, 92 [1874]; *Journ. prakt. Chem.* [2] **9**, 10 [1874]). Es sei bemerkt, daß die BRITISH CYANIDES CO., LTD., beabsichtigt, das bei der Gaserzeugung anfallende Ammoniumrhodanid technisch auf Thioharnstoff zu verarbeiten (*Chemische Ind.* **51**, 285 [1928]).

Zur Zeit erfolgt die Darstellung im großen durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Cyanamid, wie es E. BAUMANN (*B.* **6**, 1375 [1873]; **8**, 26 [1875]) zuerst gelehrt hat. Die in irgend einer Weise gewonnene Cyanamidlösung (Bd. **III**, 22) wird mit Schwefelwasserstoff in der Wärme behandelt. Katalysatoren wie Arsen- oder Antimontrisulfid (H. KAPPEN, *D. R. P.* 260 061), besser Ammoniak (*Merck*, *D. R. P.* 452 025 [1924]) erleichtern die Reaktion wesentlich. Im letzteren Falle entsteht natürlich Schwefelammon, das schon BAUMANN benutzte und das neuerdings auch von F. S. WASHBURN (*A. P.* 1 607 326 [1920]) verwendet wird, der die Reaktion im Druckgefäß bei 95—100° durchführt. Die direkte Verwendung von Kalkstickstoff als Ausgangsmaterial findet sich im *Schw. P.* 119 471 [1926] der COMPAGNIE DE L'AZOTE ET DES FERTILISANTS, SOC. ANON., Genf, sowie im *F. P.* 630 883 der SOC. D'ÉTUDES CHIMIQUES POUR L'INDUSTRIE. Hier wird dem Calciumcyanamid Calciumsulfid(sulfhydrat) zugefügt und das Gemisch mit Kohlendioxyd oder kohlendioxydhaltigen Gasen bei etwa 75° zersetzt. Die Kohlensäure macht also sowohl Cyanamid wie Schwefelwasserstoff frei, die sich in statu nascendi miteinander zu Thioharnstoff vereinigen. Man gibt beispielsweise zu 120 *kg* Wasser 75 *kg* Calciumcyanamid und in kleinen Mengen das berechnete Quantum Calciumsulfid und leitet bei einem Druck bis zu 5 *Atm.* Kohlendioxyd ein, während man auf 75° erwärmt. Die Reaktion ist in $1-1^1/_2{}^h$ beendet. Die filtrierte Lösung wird zweckmäßig für einen neuen Ansatz verwendet, um sie mit Thioharnstoff anzureichern. In ganz ähnlicher Weise verfahren E. DE HAEN A. G. und R. UHDE (*D. R. P.* 408 662 [1922]), die ferner auch den Kalkstickstoff allmählich in gesättigtes Schwefelwasserstoff-Wasser eintragen und durch weiteres Einleiten des Gases seinen Sättigungsgrad aufrecht erhalten. Recht gute Ausbeuten ergibt das Verfahren der *I. G.* (*F. P.* 655 457 [1928]). Man rührt 5 *kg* Calciumcyanamid (18% *N*) und 3 *kg* Ammoniumbicarbonat mit einer Lösung von 18 *kg* Ammoniumsulfid, die 9,7 *g* H_2S in 100 cm^3 enthält, oder mit der äquivalenten Menge Ammoniumhydro-

sulfid, in 15—20 *l* Wasser gelöst, $^1/_2{}^h$ bei 70°, saugt ab, wäscht den Rückstand mit 5 *l* siedendem Wasser und dampft das Filtrat ein. Ausbeute 2,2 *kg*.

Verwendung. Die Verwendung des Thioharnstoffs ist viel geringer als die des Harnstoffs. Man kann aus ihm durch Kondensation mit Formaldehyd (Acetaldehyd, Acrolein, Alkoholen, Ketonen u. s. w.) Kunstharze, Kunstmassen, leimähnliche Substanzen herstellen. Doch scheint von derartigen Produkten nur die Beetlemasse, s. Kunstharze, auf dem Markte zu sein.

Literatur: H. JOHN, *A. P.* 1 355 834 [1919]; *E. P.* 151 016 [1920]; F. POLLAK, *E. P.* 157 416, 171 094, *F. P.* 542 971 [1921]; *D. R. P.* 437 533, *E. P.* 181 014, *Can. P.* 228 001 [1922]; *I. G.*, *D. R. P.* 461 357 [1922]; H. GOLDSCHMIDT und O. NEUSS, *E. P.* 208 761, *F. P.* 556 529, *Schw. P.* 103 221, *Ö. P.* 95 663 [1922]; F. POLLAK, *Schw. P.* 104 338 [1923]; derselbe und K. RIPPER, *A. P.* 1 507 624 [1923]; BRITISH CYANIDES CO., LTD. und E. CH. ROSSITER, *E. P.* 248 477 [1924]; 258 950 [1925]; *Ciba*, *Schw. P.* 114 289 [1925]; *F. P.* 609 108, 623 087; *E. P.* 260 288 [1926]; F. POLLAK, *F. P* 611 973, *Ö. P.* 103 910 [1926]; *F. P.* 637 318 [1927]; POLLOPAS LTD. und G. SPENCER, *E. P.* 301 365 [1927]; *I. G.*, *E. P.* 278 390 [1927]; SILUR TECHN. UND CHEM. PROD. G. M. B. H. und J. THORN, *F. P.* 632 526 [1927]; BAKELITE CORP. (H. L. BENDER), New York, *E. P.* 280 520 [1927]; *F. P.* 643 438 [1927]; K. RIPPER, *E. P.* 287 568 [1928]; *I. G.*, *E. P.* 287 059, 290 192, *F. P.* 654 317 [1928]; E. G. BUDD MFG. CO., Philadelphia (L. SMIDTH und LUCO PRODUCTS CORP., Brooklyn), *E. P.* 294 253, 294 254 [1928]; *Ciba*, *E. P.* 302 737 [1928]; TOLEDO SCALE MFG. CO., Ohio, *E. P.* 312 343 [1929].

Verwendung von Thioharnstoff zur Darstellung von Veronal, praktisch nicht in Frage kommend, s. Bd. **III**, 656.

Thioharnstoff dient zur Nachbehandlung beschwerter Seide nach dem GIANOLI-Verfahren. Er verhindert das Entstehen roter Flecke auf der Seide. In geringen Mengen braucht man ihn in der Photographie als Zusatz zu Fixierbädern u. s. w. (J. RAYMKOWSKY, Photogr. Ind. **1926**, No. 49; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 3046). Unter Umständen kann er hier an wenig belichteten Stellen statt des negativen ein positives Bild erzeugen (S. O. RAWLING, Photograph. Journ. **66**, 343 [1926]). Durch Kondensation von Thioharnstoff mit Aldehydammoniak kann man Vulkanisationsbeschleuniger darstellen (H. O. CHUTE, *E. P.* 222 103 [1924]). Leichtlösliche Silberkomplexverbindungen gewinnt die *I. G.* aus Thioharnstoff (*D. R. P.* 440 053 [1924]). Flüssiger Leim mit Hilfe von Thioharnstoff: D. K. TRESSLER, *A. P.* 1 394 654 [1920]. Sprengstoffe, enthaltend Thioharnstoffperchlorat: *Griesheim-Elektron*, *D. R. P.* 309 297 [1915]. Zusatz von Thioharnstoff beim Schaumschwimmverfahren: C. L. PERKINS und A. E. SAYRE, *A. P.* 1 364 307, 1 364 308 [1919], 1 364 859 [1920] (METALS RECOVERY CORP., New York). Thioharnstoff verhindert, daß sich Eisen und Stahl in verdünnter Schwefelsäure lösen (NEWPORT CO., Carrollville, *E. P.* 259 200 [1926]). Mit Thioharnstoff geben Rutheniumsalze eine blaue Färbung, die zum Nachweis des Metalls dient; auch Osmium ist mit Thioharnstoff nachweisbar (L. WÖHLER und L. METZ, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **138**, 368 [1924]).

Analytisches. Die verdünnte wässerige Lösung von Thioharnstoff gibt mit etwas Essigsäure und Kaliumferrocyanid erst eine rote, dann eine intensiv blaue Färbung. Mit Kaliumferrocyanid und Soda tritt allmählich eine rosenrote bis violette Färbung, dann Entfärbung ein; erneuter Zusatz von Kaliumferrocyanid macht blaurot, dann violett, dann wieder farblos (T. SATO, *Biochem. Ztschr.* **23** 45, [1909]). Thioharnstoff gibt nach Zusatz einer Lösung von salpetriger Säure in Alkohol mit Eisenchlorid die blutrote Färbung des Ferrirhodanids (A. CLAUS, *A.* **179**, 129 [1875]). Bestimmung des Thioharnstoffs neben Rhodaniden durch Versetzen mit Ammoniak und überschüssigem Silbernitrat, Behandeln des aus Silberrhodanid und Silbersulfid bestehenden Niederschlages mit Kaliumcyanidlösung und Bestimmung des ungelösten Silbersulfids als Silber s. H. SALKOWSKI, *B.* **26**, 2498 [1893]. Volumetrische Bestimmung in Gegenwart von Ammoniumrhodanid s. J. F. REYNOLDS und E. A. WERNER, *Journ. chem. Soc. London*, **83**, 7 [1903]. Qualitativer Nachweis neben Harnstoff, Guanylharnstoff, Dicyandiamidin und Nitraten s. G. H. BUCHANAN, *Ind. engin. Chem.* **15**, 637 [1923].

Allylthioharnstoff, Thiosinamin, $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Monokline oder rhombische Krystalle. *Schmelzp.* 78,4°; D^{20}_{20} 1,219; löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Äther. Entsteht leicht aus Allylsenföl und Ammoniak, am besten unter Zusatz von Alkohol (J. DUMAS und J. PELOUZE, *Ann. Chim.* [2] **53**, 186 [1834]; *A.* **10**, 326 [1834]; FALKE, Dissertation, Marburg 1893, 9). Thiosinamin ist ein keratolytisches, die Resorptionsfähigkeit der Haut erhöhendes Mittel. Physiologische Wirkung s. A. DÖLKEN, *Arch. Pharmaz. u. Ber.* **235**, 437 [1897]. Eine Lösung von Natriumsalicylat nimmt reichlich Thiosinamin auf, indem sich eine Doppelverbindung der

Komponenten bildet (*Merck, D.R.P.* 163804). Sie kommt unter dem Namen Fibrolysin in den Handel als narbenerweichendes Mittel, subcutan und intramuskulär anzuwenden. Thiosinamin dient als Zusatz zu Tonfixierbädern; es fördert das Tonungsvermögen und wird vielleicht auch als Sensibilisator bei der Erzeugung des Ausbleichpapiers Utocolorpapier gebraucht (J. H. SMIDT, *D. R. P.* 224611; SOCIÉTÉ ANON. „UTOCOLOR" LA GARRENCE-COLOMBE, Paris). Jodometrische Bestimmung von Thiosinamin s. MORVILLEZ und R. MEESENAECKER, *Journ. Pharm. Chim.* [7] 28, 442 [1923].

Phenylthioharnstoff, $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadeln aus siedendem Wasser, Prismen aus Alkohol. Existiert in einer stabilen und in einer metastabilen Form, rhombisch bzw. monoklin krystallisierend. *Schmelzp.* 154°. 100 Tl. Wasser lösen bei 18° 0,26, bei 100° 5,93 Tl. Löslich in Alkalien. Phenylthioharnstoff entsteht aus Phenylsenföl beim Erwärmen mit alkalischem Ammoniak (A. W. HOFMANN, *Ann. Chim.* [2] 54, 204 [1858]). Man stellt ihn dar, indem man eine wässerige Lösung äquimolekularer Mengen von salzsaurem Anilin und Ammoniumrhodanid mehrere Stunden auf 100° erhitzt, dann zur Trockne dampft, weiter einige Stunden auf 100° erhitzt und dem Rückstand mit kaltem Wasser den Salmiak entzieht (PH. DE CLERMONT, *Bull. Soc. chim. France* [2] 25, 242 [1876]; *B.* 9, 446 [1876]; vgl. C. SILBERMANN, *A.* 207, 122, Anm. [1881]; A. BERTRAM, *B.* 25, 48 [1892]).

Phenylthioharnstoff ist ein Vulkanisationsbeschleuniger, der aber an Wirksamkeit den sonst gebräuchlichen Thioharnstoff- und Guanidinderivaten nachsteht (W. J. S. NAUNTON, *Journ. Soc. chem. Ind.* 45 T, 376 [1926]).

Symmetrischer Diphenylthioharnstoff, Thiocarbanilid,

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Blättchen aus Alkohol. Rhombisch bipyramidal. *Schmelzp.* 153—154°; D^4 1,318; kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff; löslich in Alkalien und daraus durch Säuren, auch Kohlendioxyd, fällbar.

Darstellung. Thiocarbanilid bildet sich bei längerem Kochen von Anilin mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung (A. W. HOFMANN, *A.* 57, 266 [1846]; 70, 145 [1849]), rascher bei Zusatz von 10% Schwefel (A. HUGERSHOFF, *B.* 32, 2246 [1899]) oder von 1 *Mol.* Kaliumhydroxyd (W. WEITH, *B.* 6, 967 [1873]; F. J. ALWAY und C. E. VAIL, *Amer. Chem. Journ.* 28, 161 [1902]; ST. J. C. SNEDKER, *Journ. Soc. chem. Ind.* 44 T, 486 [1925]; W. FLEMMING, *A. P.* 1577797 [1925]; A. HUTIN, Caoutchouc et Guttapercha 23, 13297 [1926]). Sehr glatt erhält man die Verbindung beim Schütteln von 2 *Mol.* Anilin mit 1 *Mol.* Schwefelkohlenstoff und 1 *Mol.* 3%igem Wasserstoffsuperoxyd (J. v. BRAUN, *B.* 33, 2726 [1900]). Entsteht auch beim Erhitzen von Thioharnstoff mit Anilin in geringer Menge (J. L. DAVIS und H. W. UNDERWOOD jun., *Journ. Amer. chem. Soc.* 44, 2559 [1922]).

Die Darstellung aus Schwefelkohlenstoff ist die einzige, die für den Großbetrieb in Frage kommt. Die Gewinnung mittels Natronlauge gibt fast theoretische Ausbeuten, verteuert aber das Verfahren wesentlich. Auch organische Lösungsmittel will man natürlich tunlichst vermeiden. So gelangt man zu mehreren Darstellungsverfahren, die alle gute Ausbeuten geben und ungefähr gleichwertig sind:

a) Man verrührt 100 Tl. Anilin, 80 Tl. Schwefelkohlenstoff, 1 Tl. Schwefel mit 150 Tl. Wasser bei 60°, solange noch Schwefelwasserstoff entweicht (*Agfa, D. R. P.* 387762 [1911]). Thiocarbanilid fällt in hellgelben Krystallen aus. *b)* Man setzt 83,5 Tl. Anilin mit 50 Tl. Schwefelkohlenstoff und 0,1—0,25% Ammoniak als Katalysator bei 46° um (RUBBER SERVICE LABORATORIES CO., Akron, *A. P.* 1688707 [1924]). *c)* Man versetzt Anilin mit etwas Schwefel als Katalysator, erhitzt auf 88—92° und leitet durch ein am Boden des Gefäßes angebrachtes Rohr überhitzten Schwefelkohlenstoffdampf ein. Die Temperatur wird allmählich auf 110—115° und schließlich auf 130—135° gesteigert. Entweichender Schwefelkohlenstoff wird in einem Kondensator verdichtet, der Rest in kaltem Anilin absorbiert, der Schwefelwasserstoff dann durch Kalilauge beseitigt. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgeblasen (W. J. KELLY und C. H. SMITH, THE GOODYEAR TIRE AND RUBBER COMP., Akron, *E. P.* 164326 [1921]; letztere Firma *A. P.* 1549720 [1920]; vgl. RUBBER SERVICE LABORATORIES CO., Akron, *A. P.* 1724580 [1924]; ST. J. C. SNEDKER, *Journ. Soc. chem. Ind.* 44 T, 74 [1925]; SILESIA, VEREIN.

CHEM. FABRIKEN, *E. P.* 307 906 [1929]). *d)* Darstellung aus Anilin und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Fett- oder Ölentfärbungsmitteln, wie Tierkohle, Knochenkohle, Epurit, Fullererde, Bleicherde, Frankonit (*Schering*, H. EMDE und J. REBNER, *D. R. P.* 381 351 [1921]). Die Trennung des Thiocarbanilids von den Katalysatoren dürfte das Verfahren komplizieren und verteuern.

Verwendung. Thiocarbanilid wird hauptsächlich und in sehr großen Mengen als Vulkanisationsbeschleuniger zusammen mit Zinkoxyd (Aktivator) verwendet. Es wirkt sehr energisch. Mit 5% erreicht man schon in 5′, mit $2^1/_2$% in 50′ das Optimum der Vulkanisation bei Verwendung eines Gemisches von 50 Tl. Kautschuk, 45 Tl. Zinkoxyd und 4 Tl. Schwefel (H. A. ENDRES, Caoutchouc et Guttapercha **18**, 11 089 [1921]). Die Handelsbezeichnung der *I. G.* für Thiocarbanilid ist Vulkacit CA; in Frankreich führt das Produkt die Bezeichnung Nurac, in Amerika Thio.

Über die Verwendung, auch im Vergleich mit anderen Beschleunigern, findet man zum Teil sehr ausführliche Angaben bei C. W. BEDFORD, *Journ. Ind. engin. Chem.* **13**, 125 [1921]; derselbe und L. B. SEBRELL, ebenda **13**, 1034 [1921]; G. D. KRATZ, A. H. FLOWER und B. J. SHAPIRO, ebenda **13**, 128 [1921]; P. SCHIDROWITZ, India Rubber Journ **61**, 731 [1921]; G. St. WHITBY und O. J. WALKER, *Journ. Ind. engin. Chem.* **13**, 816 [1921]; D. F. TWISS, S. A. BRAZIER und F. THOMAS, *Journ. Soc. chem. Ind.* **41** T, 81 [1922]; H. O CHUTE, *A. P.* 1 593 017 [1922[; ANONYMUS, *Gummi-Ztg.* **37**, 440 [1923]; THE ATLANTIC DYESTUFF COMP., Boston, *Can. P.* 247 108 [1923]; L. LEFEBURE, India Rubber Journ. **66**, 927 [1923]; THE RUBBER SERVICE LABORATORIES CO., Akron, *A. P.* 1 573 490 [1924]; S. A. KRALL, *Ind. engin. Chem.* **16**, 1922 [1924]; KELLY SPRINGFIELD TIRE CO., *A. P.* 1 589 757 [1925]; ANONYMUS, India Rubber Journ. **71**, 603 [1926]; W. J. S. NAUNTON, *Journ. Soc. chem. Ind.* **45** T, 376 [1926], sowie in der bei Kautschuk (s. d.) angeführten Buchliteratur.

Auch ein Kondensationsprodukt von Thiocarbanilid mit Butyraldehyd ist ein Vulkanisationsbeschleuniger (B. F. GOODRICH COMP., New York, *A. P.* 1 559 925). Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Schwefel auf höhere Temperaturen erhält man erst 2 Anilino-benzthiazol, dann 2-Mercaptobenzthiazol, die beide auf die Vulkanisation des Kautschuks beschleunigend einwirken (THE GOODYEAR TIRE AND RUBBER COMP.. Akron, *A. P.* 1 477 805 [1917]; 1 591 440 [1921]; E. ROMANI, *Gazz. Chim. Ital.* **52**, I, 29 [1922]; L. B. SEBRELL und E. BOORD, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 2390 [1924]; St. J. C. SNEDKER, *Journ. Soc. chem. Ind.* **45** T, 350 [1926]; RUBBER SERVICE LABORATORIES CO., Akron, *A. P.* 1 712 968 [1926]).

Eine weitere Anwendung findet Thiocarbanilid als Flotationsmittel beim Schaumschwimmverfahren (s. Bd. **I**, 793), besonders bei Anreicherung von Schwefelerzen (s. z. B. HUGGENHEIM, J. K. MACGOWAN und E. A. C. SMITH, *E. P.* 275 561, 275 562, 275 563 [1927]). Kresotinsäuren werden, auch mit Zusatz von o-Toluidin, als Lösungsmittel für Thiocarbanilid empfohlen (B. S. MORROW und E. KLEPETKO, Anaconda, *A. P.* 1 683 569 [1925]). Gebraucht werden Mischungen von Thiocarbanilid mit aromatischen Basen („Alphabet"-Verbindungen der METALS RECOVERY CO.): T-T-Mischung (Bd. **I**, 797, 799) ist eine Lösung von 20 Tl. Thiocarbanilid in 80 Tl. o-Toluidin, jetzt fast ausschließlich zur Aufbereitung von Blei-Zink-Eisenerzen gebraucht (J. C. WILLIAMS, *Engin-Mining Journ.* **124**, 456 [1927]), mit Fichtenöl zusammen auch zur Kupfererzaufbereitung (W. T. MC DONALD, *Engin-Mining. Journ.* **118**, 445 [1924]). T-A-Mischung ist eine Lösung von Thiocarbanilid in Anilin (J. C. WILLIAMS).

Weiter braucht man Thiocarbanilid zur Herstellung von Diphenylguanidin, Triphenylguanidin und analogen Verbindungen (s. Guanidin). Es kann nach der Synthese von SANDMEYER zur Herstellung von Indigo dienen (*Geigy*, *D. R. P.* 113 978, 113 979, 113 980, 115 169, 131 934) sowie zur Erzeugung von Schwefelfarbstoffen (*Kalle*, *D. R. P.* 116 418). Interessant ist, daß es beim Erhitzen von rohem Dipenten mit Schwefel zur Erzeugung von Cymol die Reaktion katalytisch beschleunigt (G. AUSTERWEIL und L. PEUFAILLIT, *D. R. P.* 414 912 [1922]; *E. P.* 206 848 [1923]; *F. P.* 570 608 [1923]; *Schw. P.* 105 937 [1923]). Thiocarbanilid ist Ausgangsmaterial für Nitron, das bekannte Reagens auf Salpetersäure. Über den Nachweis von Ruthenium und Osmium mittels Thiocarbanilids durch empfindliche Farbreaktionen s. L. WÖHLER und L. METZ, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **138**, 368 [1924].

Analyse von Thiocarbanilid s. T. CALLAN und N. STRAFFORD, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **43** T, 1 [1923].

Im Jahre 1925 wurden in den Vereinigten Staaten 2 352 000 *lb* Thiocarbanilid produziert.

Symmetrischer Di-o-tolylthioharnstoff, 2,2′-Dimethyl-thiocarbanilid. Nadeln aus Alkohol. *Schmelzp.* 161°; leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther. Die Darstellung gleicht ganz der des Thiocarbanilids. Insbesondere gibt das *D. R. P.* der *Agfa* ein gutes Verfahren an. Man rührt 100 Tl. o-Toluidin, 75 Tl. Schwefelkohlenstoff, 1 Tl. Schwefel mit 200 Tl. Wasser etwa 15 h lang. Auch das ohne Lösungsmittel arbeitende Verfahren der GOODYEAR TIRE AND RUBBER COMP., Akron (*A. P.* 1 549 720 [1920]; *E. P.* 164 326 [1921]) ist gut. Weniger brauchbar für den Großbetrieb, sonst aber einwandfrei, ist das Arbeiten mit Natronlauge bei der Reaktion zwischen o-Toluidin und Schwefelkohlenstoff (St. J. C. SNEDKER, *Journ. Soc. chem. Ind.* **45** T, 351 [1926]) sowie die Methode v. BRAUNS mit Wasserstoffsuperoxyd (*B.* **33**, 2727 [1900]). Di-o-tolylthioharnstoff dient als guter Vulkanisationsbeschleuniger (W. J. S. NAUNTON, *Journ. Soc. chem. Ind.* **45** T, 376 [1926]) sowie zur Erzeugung von 7,7′-Dimethylindigo nach SANDMEYER (*Geigy*, *D. R. P.* 115 464, 115 465, 116 563, 119 831).

$$C_6H_4(CH_3)\text{—}NH\cdot CS\cdot NH\text{—}C_6H_4(CH_3)$$

Symmetrischer Di-p-tolyl-thioharnstoff, 4,4'-Dimethyl-thiocarbanilid. Rhombische Säulen. *Schmelzp.* 178–179°; kaum löslich in Alkohol. Darstellung durch Kochen von p-Toluidin mit Schwefelkohlenstoff und Schwefel (A. HUGERSHOFF, *B.* **32**, 2246 [1899]) sowie nach den anderen bei Thiocarbanilid angeführten Verfahren. Als Vulkanisationsbeschleuniger weniger wichtig als die vorbehandelte Verbindung. Dient zur Fabrikation von 5,5'-Dimethylindigo nach SANDMEYER (Literatur s.o.).

$CH_3-C_6H_4-NH\cdot CS\cdot NH-C_6H_4-CH_3$

Symmetrischer Bis-4-methoxyphenylthioharnstoff, 4,4'-Dimethoxythiocarbanilid. Nadeln aus Alkohol. *Schmelzp.* 191°; wenig löslich in Alkohol. Darstellung aus p-Anisidin und Schwefelkohlenstoff in Alkohol (H. SALKOWSKI, *B.* **7**, 1012 [1872]), am besten bei 4tägigem Stehen in ätherischer Lösung (*Riedel, D. R. P.* 86 706). Auch aus den Komponenten bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd (J. v. BRAUN und E. BESCHKE, *B.* **39**, 4377 [1906]). Gibt mit Bleihydroxyd und Ammoniak das entsprechende Guanidin und dient zur Darstellung von Acoin (Bd. **I**, 166).

$CH_3O-C_6H_4-NH\cdot CS\cdot NH-C_6H_4-OCH_3$

Asymmetrischer m-Toluylen-bisthioharnstoff. Krystallpulver (aus verdünnter Essigsäure. *Schmelzp.* 218° (206°); sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. Darstellung durch Umsetzung von m-Toluylendiaminsulfat mit Kaliumrhodanid auf dem Wasserbade. (R. LUSSY; *B.* **7**, 1265 (1874]; O. BILLETER und A. STEINER, *B.* **18**, 3293 [1885]). Gibt beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium gelbe und braune Schwefelfarbstoffe (*BASF, D. R. P.* 144 762), desgleichen beim Verschmelzen mit Benzidin und Schwefel bei 130–140° (*BASF, D. R. P.* 153 518).

$CH_3-C_6H_3(NH\cdot CS\cdot NH_2)_2$

Andere Thioharnstoffe aus m-Toluylendiamin und ihre Verwendung s. *M. L. B., D. R. P.* 152 027, 166 864; *Agfa, D. R. P.* 171 871; *BASF, D. R. P.* 160 041.

Thioharnstoffe der Anthrachinongruppe. Wohl ohne technische Bedeutung. Vgl. *M. L. B, D. R. P.* 232 791 [1909], 232 792 [1909]; *Bayer, D. R. P.* 256 900 [1911]; *BASF, D. R. P.* 234 922 [1910]; *M. L. B., D. R. P.* 254 744 [1911]; *Bayer, D. R. P.* 271 745 [1912]; *Agfa, D. R. P.* 282 920 [1913]; *Griesheim-Elektron, D. R. P.* 291 984 [1914]. *G. Cohn.*

Hartblei s. Bleilegierungen (Bd. **II**, 515). *E. H. Schulz.*

Hartgummi s. Kautschuk.

Hartlote s. Lote. *E. H. Schulz.*

Hartspiritus nennt man Brennspiritus, den man durch Zusatz bestimmter Stoffe in eine feste oder gallertartige Form gebracht hat; er kam etwa 1900 auf, hat aber heute als Brennstoff sehr an Bedeutung verloren.

Zur Herstellung der wichtigsten Hartspirituspräparate nutzt man die Eigenschaft gewisser Verbindungen, insbesondere der Seifen, der Nitro- und Acetylcellulose, aus, mit Spiritus eine kolloidale Lösung, ein Gel, zu bilden. Hierzu sind unter Umständen nur äußerst geringe Mengen erforderlich. Eine gute Zusammenstellung der diesbezüglichen verschiedenen Vorschläge hat A. v. UNRUH (*Kunststoffe* **6**, 253 [1916]) gegeben.

Neuerdings werden die Alkalisalze von Sulfonsäurehalbestern der Aceton-Zucker-Verbindungen zum Verfestigen von Alkohol empfohlen. Es sind Derivate von Diaceton-glucose (Galaktose), α- und β-Fructose u. s. w. Von dem Kaliumsalz der α-Diacetonfructosesulfosäure braucht man etwa 1–2%, die man dem siedenden Alkohol zusetzt. Die beim Erkalten entstehende Masse ist farblos und durchsichtig. Das Produkt soll in der Nahrungsmittelindustrie, für medizinische und technische Präparate Verwendung finden (H. OHLE und J. OTHMAR-NEUSCHELLER, *D. R. P.* 461 303]1926]; *E. P.* 281 662 [1927); C. LUCKOW, *Dtsch. Essigind.* **32**, 358; *Brennerei-Ztg.* **45**, 175; *Ztschr. Spiritusind.* **51**, 283 [1928]).

Hingewiesen sei ferner darauf, daß geglühte Kieselgur große Mengen von Alkohol aufnimmt; das Präparat schmilzt nicht beim Brennen zum Unterschied von anderen Präparaten.

„Festalcol" ist absoluter Alkohol mit 14% Kernseife. Er ist ein „pastoser Hartspiritus", empfohlen zur Händedesinfektion für Landärzte. Ein ähnliches Produkt ist „Chiralkol". *G. Cohn.*

Hartzink entsteht bei der Raffination des Zinks und beim Verzinken des Eisens als eine Legierung aus Zink mit 5–6% Eisen. *E. H. Schulz.*

Harze s. Bd. **II**, 70; **Harze, künstliche** s. Kunstharze.

Harzindustrie. Sie umfaßt die Gewinnung des aus Nadelbäumen freiwillig oder nach Verletzung der Rinde austretenden Balsams sowie der durch Extraktion

oder Destillation harzreichen Holzes gewonnenen Harze und ätherischen Öle. Ferner gehört die Gewinnung der Destillationsprodukte des Harzes, der Harzöle u. s. w. und deren Verarbeitung zu anderen Produkten in das Gebiet der Harzindustrie.

Die unmittelbaren Produkte der Harzindustrie, in dem Hauptproduktionsland, den Vereinigten Staaten von Nordamerika, „Naval Stores" genannt, gehen am besten aus den im amerikanischen Gesetz vom 11. Februar 1924 geregelten Bezeichnungen hervor:

a) Naval Stores, Terpentinöl und Harz;
b) Terpentinöl, u. zw. sowohl Balsam- wie Holzterpentinöl;
c) Gum spirits of turpentine, d. i. Terpentinöl vom Balsam lebender Bäume;
d) Wood turpentine, d. i. Terpentinöl, das durch trockene oder Dampfdestillation aus Holz gewonnen ist bzw. aus dem durch Extraktion von Holz gewonnenen Harz durch Dampf destilliert ist;
e) und *f)* unterscheiden die unter *d)* genannten Terpentinöle in dampfdestillierte und trockendestillierte (Kienöle nach deutscher Bezeichnung).
g) „Rosin", d. i. „Harz" (Kolophonium), u. zw. sowohl das unter *h)* wie das unter *i)* genannte;
h) „Gum rosin", d. i. Harz, das nach Abdestillieren des Terpentinöls aus Balsam gewonnen ist;
i) „Wood rosin" ist Harz, das nach Dampfdestillation von Holzterpentinöl zurückbleibt.

Geschichtliches. Es dürfte kaum festzustellen sein, wann man anfing, die Nadelhölzer auf Harz auszubeuten. Ohne Zweifel machten unsere ältesten Vorfahren bereits die Beobachtung, daß aus den Stämmen der Tannen, Fichten und Föhren infolge zufälliger Verletzungen harzige Säfte ausflossen, die dann eintrockneten. Das an den verletzten Stellen festhaftende Harz wurde gesammelt, wobei man bemerkte, daß es klebrig war und an der Sonne erweichte. Die Verwendung des erweichten oder über Feuer verflüssigten Harzes zu verschiedenen Zwecken, wie zum Kitten und Kleben, war schon in früher Zeit bekannt. Später kam man auf den Gedanken, die Bäume absichtlich zu verletzen, um ein stärkeres Ausfließen des Harzes (Terpentin) herbeizuführen.

Die Harzgewinnung ist in Deutschland, Frankreich, Spanien, Portugal u. s. w. schon seit langer Zeit bekannt. In Österreich, speziell Niederösterreich, ist die Gewinnung des Rohharzes (volkstümlich als „Pech" bezeichnet) ein uralter Erwerbszweig. Auch in Amerika (Georgia, Florida, Alabama und Mississippi) gewinnt man schon seit dem 16. Jahrhundert „Pech, Teer, Harz und Terpentin", wie in gewissen, aus dieser Zeit stammenden Büchern (nach GILDEMEISTER und HOFFMANN) angegeben ist.

Vom Kolophonium, früher als „gekochter Terpentin" bezeichnet, wird angenommen, daß es schon im Altertum bekannt war; der Name soll von der ionischen Stadt Kolophon, in der dieses Produkt wahrscheinlich zuerst erzeugt wurde, herzuleiten sein. Das Kolophonium verwendete man schon vor einigen Jahrhunderten zur Lackbereitung. Aus gewissen, im 17. Jahrhundert verfaßten Vorschriften und Aufzeichnungen konnte entnommen werden, daß man bereits in jener Zeit das Terpentinöl als Lösungsmittel für Harze benutzte. Es müssen deshalb unsere Ahnen bereits über primitive Apparate zur Destillation von Rohharz behufs Gewinnung von Kolophonium und Terpentinöl verfügt haben.

Bezüglich der Harzöle ist anzuführen, daß schon im Jahre 1835 von dem Chemiker FRÉMY, welcher als einer der ersten sich eingehend mit den Produkten der trockenen Destillation der Harze beschäftigte, darauf hingewiesen wurde, diese Produkte für die Industrie zu verwerten. Um die Mitte des 19. Jahrhunderts wendete man den durch trockene Destillation gewinnbaren Harzprodukten in Europa größere Aufmerksamkeit zu, und es wurden schon damals Fabriken, welche sich mit der Herstellung von Harzölen u. s. w. beschäftigten, gegründet.

Vorkommen. Alle Nadelbäume, die Terpentin liefern, lassen auch ein Harz gewinnen, das sich an zufälligen Wunden oder an den Rändern absichtlich beigebrachter Verletzungen befindet. Dieses Harz ist das resina pini der Pharmakopöen, auch „Gemeines Harz", „Scharrharz", Fichtenharz, Föhrenharz, in Frankreich „Galipot", in Amerika „scrape" genannt. Fällt dieses Harz in Tropfen ab, dann erstarrt es auf dem Boden zu kleinen Körnern, die auch als „Waldweihrauch" bezeichnet werden.

Das gemeine Harz unterscheidet sich vom Terpentin vor allem durch den geringen Gehalt an Terpentinöl, ferner durch die größere Menge an oxydierten Säuren und an unverseifbaren resenartigen Stoffen. Vielfach enthält es reichlich Krystalle von Harzsäuren.

Ganz anders verhält es sich mit den sog. Überwallungsharzen, die im Gegensatz zum Terpentin pathologische Exkrete sind und in Narbengeweben der Nadelbäume entstehen (WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreichs). Für diese Überwallungsharze charakteristisch ist ein Gehalt an Harzalkoholen, die leicht krystallisieren und z. B. die Formeln $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OH)_2$ bzw. $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OH)_4$ bei der Fichte bzw. Lärche haben.

Arbeitsweise. Die Produkte der Harzindustrie werden, wie folgt, gewonnen:

1. Gewinnung von Terpentin.

Die üblichen Verfahren sind bereits in Bd. II, 87 geschildert worden. In neuerer Zeit findet das System der Becherrinnen mehr und mehr Aufnahme. Man macht im Frühjahr in die Baumrinde schräge Einschnitte, in die man 2 übereinanderliegende Rinnen aus verzinktem Eisenblech legt. Über den Rinnen wird die Rinde und ein Teil des Splintes entfernt. Die dadurch entstandene Doppelfläche sondert den Terpentin ab, der durch die Rinnen in Tonbecher geleitet wird. Der Baum läßt sich 8 Jahre lang ausnutzen.

Zur Reinigung wird das durch Sammeln gewonnene rohe Harz, z. B. Föhrenharz, in Tonnen gebracht; es trennt sich dann in 2 Schichten. Man beseitigt die wässerige Schicht und unterwirft die verbleibende, zähflüssige, durch Rinden- und Holzsplitter, Föhrennadeln, Erdteilchen u. s. w. verunreinigte, bräunliche Masse im geschmolzenen Zustande einer Filtration, um die Fremdkörper zu entfernen. In Frankreich bedient man sich zur Läuterung des Rohterpentins (Rohharzes) offener oder geschlossener kupferner Kessel. In ihnen erwärmt man das Material allmählich auf etwa 90—100°. Wenn infolge des Erhitzens die ersten Blasen in der geschmolzenen Masse auftreten, kühlt man rasch ab, indem man entweder etwas kaltes Wasser auf die Feuerstätte und um den Boden des Kessels herum gießt oder das Brennmaterial beseitigt. Der geschmolzene Rohterpentin wird am zweckmäßigsten durch ein Metallsieb geseiht, wobei die an der Oberfläche befindlichen Unreinigkeiten (Holz, Rinde u. s. w.), welche unter dem Namen „Pechgriefen“ bekannt sind, zurückbleiben.

Den Terpentin, der in der geschmolzenen Masse die zweite Schicht bildet, bringt man entweder durch einen beweglichen, schiefwinklig und inwendig im Kessel angebrachten Schlauch oder mittels in Zwischenräumen angelegter Abfuhrlöcher heraus. Die dritte (unterste) Schicht im geschmolzenen Terpentin bildet der als Grep bezeichnete Rückstand; er besteht aus etwas Terpentin, gefärbtem Wasser, Sand und Erde. Man schüttet ihn auf ein passendes Sieb, welches die Verunreinigungen zurückhält, während gefärbtes Wasser mit obenauf schwimmendem minderwertigen Terpentin durchläuft. In vielen Fällen wird der Grep zur Fabrikation von Pech (braunem und schwarzem) und Teer verwendet. Es dient hierzu ein sog. Pech- oder Teerofen.

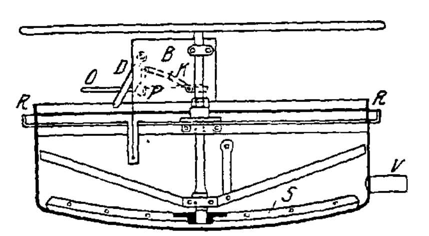


Abb. 30. Geschlossener Schmelzkessel für Rohharz.

Wenn zum Schmelzen des Rohterpentins geschlossene Kessel benutzt werden, so geht kein Terpentinöl (wie bei den offenen Kesseln) verloren. Zum Erwärmen dieser Kessel bedient man sich der Dampfheizung.

Der geschlossene Kessel (Abb. 30) enthält ein mit Schabflügeln *S* versehenes Rührwerk und bewegliche Klappen. Mittels dieser kann man das Rohharz eintragen, ohne daß der Deckel vom Kessel abgenommen zu werden braucht. Wird die Klappe durch eine Hebelbewegung *ODKP* geöffnet, so fällt das im Behälter *B* befindliche Harz in den Kessel. In *R* befindet sich eine mit Wasser und Rohharz gefüllte Rinne, welche nach dem Deckel zu sich hermetisch schließt und einen Spurkranz voll kaltem Wasser hat. Zwei Arbeiter rühren die Harzmasse um und setzen den Hebel in Bewegung. Das Thermometer zeigt nach Verlauf von 4—5^{h} 85—90°, und alsdann entsendet die Masse einen Dampfstrahl durch ein im Deckel angebrachtes Versuchsloch. Das Feuer wird nun ausgelöscht und die geschmolzene Masse dadurch abgekühlt, daß man einen oder zwei Behälter voll Rohharz durch die Klappe einbringt. Es wird kräftig umgerührt; dann läßt man die Harzmasse zunächst 12^{h} lang ruhig stehen; schließlich wird sie durch Röhren *v*, die in einer gewissen Höhe über dem Boden angenietet sind, abgelassen.

2. Gewinnung von Terpentinöl und Kolophonium.

In Nordamerika (Virginien, Karolina, Florida) wird hauptsächlich der von der Sumpfkiefer (Pinus palustris Mill.) und australischen Kiefer (Pinus australis Mich. und Dum Cours) sowie von der Lobollyfichte (Pinus Taeda L.) stammende Terpentin verarbeitet, in Frankreich der Terpentin der Seestrandkiefer oder Meerstrandfichte

(Pinus maritima), in Niederösterreich der Terpentin der Schwarzföhre (Pinus nigricans oder austriaca).

Früher erfolgte die Destillation des Terpentins ausschließlich in Apparaten, die mit offenem Feuer beheizt wurden, und auch jetzt noch ist dieses Verfahren für kleinere Betriebe, die nicht mehr als etwa 1000 Fässer im Jahre verarbeiten können und vielfach inmitten der Wälder liegen, völlig geeignet und weit verbreitet. Im allgemeinen bestehen die älteren Apparate aus kupfernen, mit Helmen versehenen Destillierblasen. An die Helme schließen sich die Kühlschlangen an, in denen sich Wasser und Terpentinöl verdichten. Nach Beendigung der Destillation wird das geschmolzene Kolophonium durch im Kesselboden angebrachte Öffnungen abgezogen. Die in Österreich üblichen Destillierblasen fassen etwa 50 *kg* Terpentin. Der Helm kann ohne Verschraubung in den oberen Teil der Destillationsblase eingesteckt werden. Das Kühlrohr bildet gewöhnlich ein doppeltes Knie, und das übergehende Terpentinöl kondensiert sich in einem Faß mit ununterbrochenem Zu- und Ablauf von kaltem Wasser. Für jede Destillierblase ist eine eigene Feuerung angelegt; die Abzugrohre münden in einen gemeinschaftlichen Rauchfang. Das Kolophonium gießt man in flüssigem Zustande durch ein Drahtsieb in abgeschnittene und angenäßte Fässer. Man erzielt bei diesem Verfahren, je nach der Beschaffenheit des Rohterpentins, 12—22% Terpentinöl, wenn die Destillation bis zur Erschöpfung des Rohmaterials fortgesetzt wird. Unterbricht man sie, wenn erst etwa 6% Terpentinöl überdestilliert sind, so bleibt in der Blase sog. „dicker Terpentin", den man durch ein Drahtsieb abgießt. In Nordamerika verwendet man ähnliche Destillierapparate. Die Blasen sind von den Seiten eingemauert und besitzen oben große Öffnungen zum Aufsetzen der Helme. Sie werden durch direkt am Boden in gerader Richtung hinstreichendes Feuer etwas über den *Schmelzp.* des Terpentins erwärmt, während gleichzeitig ein dünner Strahl lauen Wassers der Beschickung von der Höhe des Kondensators aus zufließt. Wasser und Öl werden in Tanks gesammelt und getrennt oder in Gefäßen aufgefangen, die nach dem Prinzip der Florentinerflaschen konstruiert sind. Das Kolophonium wird durch groben Baumwollstoff geseiht, in Bottichen aufgefangen und aus diesen in Fässer abgeschöpft, in denen es erstarrt. Die französischen Apparate sind gleichzeitig für Destillation mit offenem Feuer und mit Dampf eingerichtet.

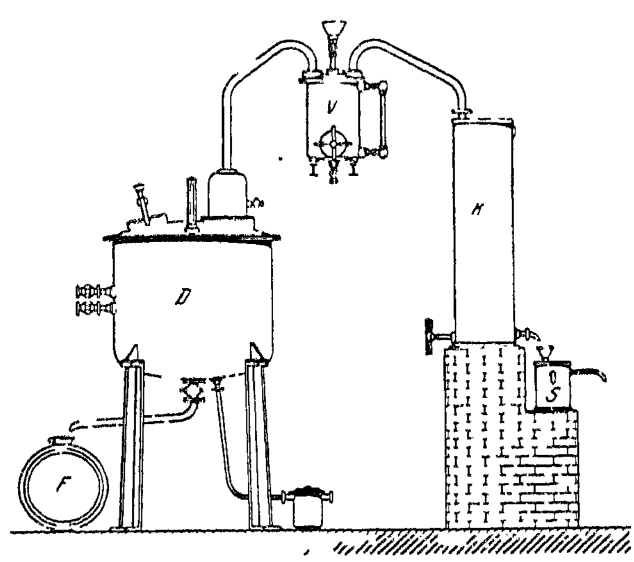


Abb. 31. Terpentin-Destillierapparat von H. Hirzel G. m. b. H., Leipzig-Plagwitz.

Ganz allgemein hat die Destillation mit offenem Feuer, von ihrer Gefährlichkeit abgesehen, den großen Nachteil, daß die Temperatur und demnach der Gang der Arbeit nur schwer zu regulieren sind. Bei der Temperatur von etwa 200°, die die Beschickung erreicht und bei unsorgfältigem Arbeiten auch wohl überschreitet, unterliegen die holzigen Verunreinigungen des Terpentins einer teilweisen Verkohlung, die eine Bräunung des Kolophoniums und Wertverminderung zur Folge hat. Ferner mischen sich Zersetzungsprodukte des Harzes und Kolophoniums (Harzöle) dem Terpentinöl bei und verschlechtern gleichfalls seine Qualität. Bei sehr sorgfältigem Arbeiten lassen sich freilich diese Übelstände nach

M. DROMANT (E. RABATÉ, L'Industrie des Résines, Paris 1902) sehr herabmindern. Doch vermeidet man sie sicher nur durch Anwendung der Dampfheizung. Diese liefert stets ein klares Terpentinöl und ein helles Kolophonium, das man durch Einleiten von überhitztem, etwa 200° heißem Dampf trocknen kann. Die Mehrkosten des Dampfbetriebes sind nur gering, die Feuersgefahr wesentlich vermindert. Er eignet sich am besten für Großbetriebe.

Die Einrichtung eines modernen Apparates (HEINR. HIRZEL G. M. B. H., Leipzig-Plagwitz) zur Destillation von Terpentin ist aus der Abb. 31 ohne weiteres ersichtlich.

Man beheizt die Destillierblase *D* mittels einer geschlossenen Schlange mit gespanntem Dampf. Bei etwas über 100° geht ein Gemisch von Wasser und Terpentinöl in die Vorlage *V* über, welche mit Kalkmilch beschickt ist, um die vorhandene Essigsäure zu binden. An die Vorlage schließt sich der Kühler *K* mit dem Ablaufhahn und das Scheidegefäß *S*. Das erhaltene Terpentinöl klärt sich im Laufe von 2 Tagen völlig. Wenn der größte Teil des Terpentinöls abgetrieben ist, unterstützt man die Destillation durch Zuführung von direktem Dampf, der die letzten Anteile des Öles mit sich nimmt. Die Ausbeute beträgt 17—25%. Das Öl ist infolge der relativ niedrigen Temperatur, die bei der Destillation innegehalten wird, sehr hell und schwachriechend. Das Kolophonium wird in Fässer *F* abgelassen.

3. Gewinnung der Harzöle.

Wenn man Kolophonium in einem geschlossenen Gefäß erhitzt, so schmilzt es zunächst bei etwa 100—120°. Bei Steigerung der Temperatur auf über 130—150° beginnt Zersetzung, bei der zunächst Wasser und Essigsäure überdestilliert. Auch bilden sich neben Kohlendioxyd noch brennbare Gase, hauptsächlich Kohlenoxyd. Zugleich mit dem Wasser und der Essigsäure (dem sog. Sauerwasser) destilliert ein leichtflüssiges, verhältnismäßig niedrig siedendes Öl, das Pinolin (Harzgeist, Harzessenz, Harzspiritus) genannt. Die höher siedenden Produkte, die eigentlichen Harzöle, unterscheidet man als Blondöl, Blau-, Grün- und Rotöl. Im Rückstande hinterbleibt eine pechartige, bei stärkster Erhitzung koksähnliche Masse. Geläutertes Harz ergibt naturgemäß eine größere Ausbeute an wertvollen Produkten als ungereinigtes, durch Holzteile, Baumrinde und Sand verunreinigtes Harz. Die Anlage einer Destillation und Harzölraffinerie ist aus Abb. 32 ersichtlich.

Zunächst wird das in faustgroße Stücke zerkleinerte Material mittels eines Elevators *a* in einen Harzvorschmelzkessel *b* gebracht, der durch Dampfheizung auf eine Temperatur gebracht wird, daß bereits Pinolin überzugehen beginnt, welches sich im Kühler *c* zusammen mit dem Sauerwasser verdichtet und in die Vorlage *d* abfließt. Sobald die Höchsttemperatur erreicht ist, läßt man den Kesselinhalt in die Harzdestillationsblase *f* ein. Diese besteht zumeist aus einem kugelförmigen Gefäß, dessen unterer Teil eingemauert ist und dessen oberer aufgeschraubt ist. Die Kugelgestalt ist für die Wärmeübertragung besonders gut geeignet und dem Zerspringen am wenigsten ausgesetzt. Bei Verwendung gußeiserner Kessel, wie sie meist üblich sind, muß dafür Sorge getragen werden, daß die Teile, welche mit den sauren Dämpfen in Berührung kommen, aus Kupfer angefertigt sind. Für kleinere Destillationsanlagen ist die übliche Bodenfeuerung genügend. Für größere unterstützt man sie durch Einleiten der bei der Destillation reichlich entstehenden brennbaren Gase. Weiter sind Anlagen in Betrieb, bei denen nur Dampfheizung, andere, bei denen zunächst Dampfheizung, später direktes Feuer zur Anwendung gelangt. Man kann die Destillation auch unter Vakuum ausführen, das durch eine Luftpumpe *r* erzeugt wird. Das Abdestillieren der schweren, ziemlich dickflüssigen Harzöle erfolgt in kurzer Zeit. Sie gehen nach dem Kühler *g*, werden fraktionsweise in den Vorlagen *h* aufgefangen und in die Bottiche *l* geleitet.

Die Destillationsprodukte sind in ihrem Ausfall von der Beschaffenheit des Rohharzes und der Art der Apparatur sowie der Destillationsführung abhängig. Die eigentlichen Harzöle (s. S. 122) enthalten zunächst große Mengen von Harzsäuren, die zum großen Teile aus der teilweise unzersetzt destillierenden Abietinsäure bestehen.

Die Destillation von gereinigtem Harz gibt je nach Destillationsführung etwa 3—5% Sauerwasser und ebensoviel Pinolin, 2—5% Gase, 3—4% Pech, während der Rest sich auf die verschiedenen Harzöle verteilt.

Für viele Zwecke ist es notwendig, die Harzsäuren aus den Harzölen zu entfernen. Die Raffination wird zweckmäßig bald nach der Destillation vorgenommen, da sich ältere Öle meist nur schwierig und verlustreich reinigen lassen.

In dem Raffinierapparat *o* (Abb. 32) werden den Harzölen die sauren Bestandteile (Harzsäuren) mittels Lauge entzogen. Auch werden sie zum Zwecke des Trocknens einer Erwärmung unterworfen. Dann werden sie weiter mittels einer Pumpe *q* in den Oxydationsapparat *m* befördert,

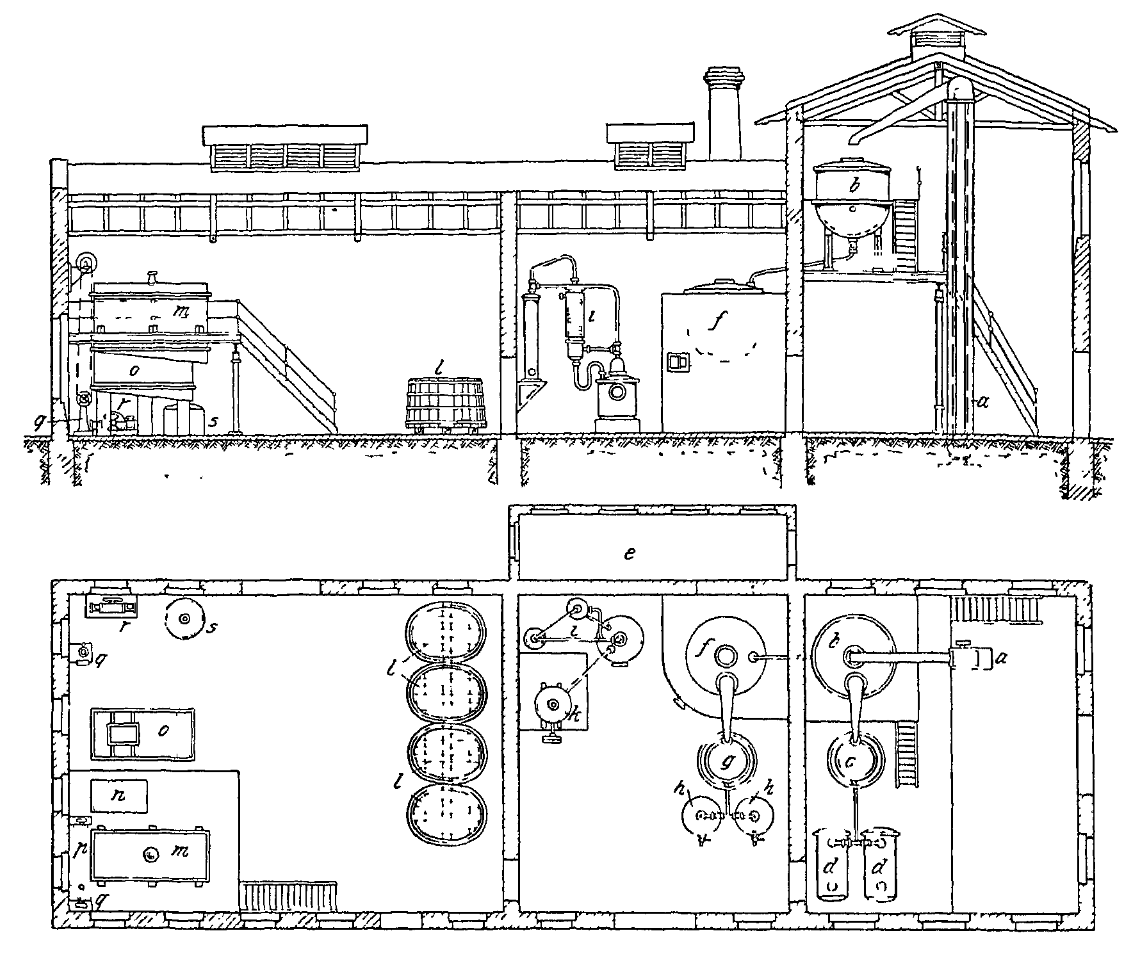


Abb. 32. Anlage zur Destillation von Kolophonium nebst Harzölraffination.

in welchem sie unter Erwärmung einem Luftstrom ausgesetzt werden. Hier scheiden sich oxydable Verunreinigungen der Öle in Form von Flocken aus. In dem Gefäß *n*, welches sich bei dem Oxydationsapparat befindet, werden die vom Luftstrom mitgerissenen Dämpfe verdichtet und zurückgehalten. Das Pinolin wird im Apparat *k* einer Waschung mit Schwefelsäure und Lauge unterzogen und dann im Rektifizierapparat *i* durch fraktionierte Destillation gereinigt, aus der es wasserhell und nur noch schwach riechend hervorgeht; *s* ist ein Druckgefäß. Der Raum *e* enthält die Feuerung, von welcher die Destillierblase *f* beheizt wird. Der Feuerungsraum ist also von den Destillations- und Arbeitsräumen getrennt, so daß Feuersgefahr ausgeschlossen ist.

Eigenschaften der Harzindustrieprodukte. 1. Terpentin s. Bd. **II**, 87.

2. Terpentinöl. Die Bezeichnung Terpentinöl ohne nähere Angabe bedeutet nach den Lieferbedingungen des Reichsausschusses für Lieferbedingungen (RAL-Blatt 848*c*) ausschließlich das durch Wasserdampfdestillation aus Balsam gewonnene Terpentinöl (Balsamterpentinöl). Aus Holz durch Wasserdampfdestillation oder trockene Destillation gewonnenes Öl, ebenso aus Holzextrakten abdestilliertes ist ausdrücklich als Holzterpentinöl oder Kienöl (durch trockene Destillation) zu bezeichnen.

Terpentinöl ist eine wasserklare, höchstens ganz schwach gefärbte leichtbewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Für handelsübliche Balsam- und Holzterpentinöle gelten folgende Bedingungen:

	Balsamterpentinöl	Holzterpentinöl
Spez. Gew. (20°/4°)	0,855–0,872	0,860–0,880
Brechungsindex (n_{20}^{D})	1,467–1,478	1,465–1,478
Siedebeginn (760 *mm Hg*)	152–156°	150–165°
Mindestens 75% destillieren bis	162°	meistens bis 180°
Bromzahl	nicht unter 210	nicht unter 155
Abdampfrückstand	nicht mehr als 0,5%	nicht mehr als 1,0%

Der Hauptbestandteil des Balsamterpentinöls ist Pinen, ($C_{10}H_{16}$), *Kp* 155°. Amerikanisches Terpentinöl enthält wechselnde Mengen von α-d- und α-l-Pinen, dreht daher vielfach rechts, oft auch links, je nach dem Vorwiegen der Stereoisomeren. Französisches und spanisches Terpentinöl enthalten außer dem α-Pinen (vorwiegend l-) auch β-Pinen (Nopinen) vom *Kp* 162—163° (zu etwa 20—30%). Griechisches Terpentinöl ist besonders reich an α-(d-)Pinen.

An der Luft nimmt Terpentinöl Sauerstoff auf, färbt sich dabei gelb, schließlich braun. Zunächst bilden sich Peroxyde, die unter Bildung von Camphersäure, C_8H_{14} $(CO_2H)_2$, Camphersäurealdehyd, $C_{10}H_{18}O_3$, zerfallen. Letzterer bedingt den stechenden Geruch der oxydierten (sog. ranzigen) Terpentinöle. Bei stärkerer oder längerer Lufteinwirkung verharzt ein Teil des Öles. Das ranzige Öl hat stärkere physiologische Wirkung auf Haut und Atmungsorgane als frisch destilliertes, das entgegen vielen Angaben relativ harmlos ist.

Holzterpentinöle enthalten je nach Gewinnung wechselnde Mengen von Pinen, Dipenten, Terpinen und Sylvestren neben anderen Terpenderivaten. Aus dem Sulfitprozeß bei der Cellulosegewinnung stammende Abfallöle (Thallöle) enthalten vorwiegend Cymol; die rohen Öle haben infolge Gegenwart von Mercaptanen einen widerlichen Geruch.

Die Untersuchung wird durch Bestimmung der obengenannten Kennzahlen ausgeführt. Fast alle Verschnittmittel erniedrigen die Bromzahl. Benzol- und Benzinkohlenwasserstoffe werden durch Behandeln des Terpentinöls mit *konz.* Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure (bei —10°, sonst starke Reaktion, Explosionsgefahr!) nachgewiesen. (Das Terpentinöl verharzt, Benzole werden nitriert, Benzine nicht angegriffen.)

Holzterpentinöl und Kienöl können durch Schütteln eines Gemisches von je 4 *cm*³ Ferricyankaliumlösung (0,5 *g* in 250 Wasser) und Eisenchloridlösung (3 *cm*³ *DAB*-Lösung in 250 Wasser) mit 5 Tropfen des Öles erkannt werden: Holzterpentinöle geben innerhalb von 3' Blaufärbung oder Berlinerblauabscheidung (Vergleichsproben stets notwendig!).

Genauere Untersuchung s. H. Wolff, Die Lösungsmittel der Fette u. s. w. Stuttgart 1927, sowie das erwähnte RAL-Blatt.

3. Kolophonium ist ein ganz schwach gelblich bis tief braunschwarz gefärbtes durchsichtiges bis fast nicht durchscheinendes klares oder getrübtes Harz. In der Industrie wird Kolophonium fast stets einfach als „Harz" bezeichnet; es wird nach Farbe gehandelt und bewertet, wobei die Produktionsländer bestimmte Typen zugrunde legen, die mit Buchstaben gekennzeichnet werden. Sehr helles amerikanisches Harz führt die Bezeichnung X, dann folgen WW (water white), WG (Window glass), N, M, K, I, H, G u. s. w. mit zunehmender Färbung. Französisches Harz wird ebenso bezeichnet, jedoch das dem amerikanischen X entsprechende mit AB, noch helleres mit AA, AAA bis AAAAA mit zunehmender Helligkeit.

Das *spez. Gew.* ist etwa 1,07—1,09. Der *Schmelzp.* liegt etwa bei 90—100°; bei Handwärme wird Kolophonium klebrig. Die Säurezahl beträgt 140—185, die Verseifungszahl 145—195. In den üblichen organischen Lösungsmitteln löst sich Kolophonium leicht auf. In Petroläther bleiben, besonders bei dunklen Harzen, geringe Mengen (bis zu 10—15%) ungelöst, hauptsächlich Oxydationsprodukte.

Der Hauptbestandteil des Kolophoniums ist die Abietinsäure, $C_{19}H_{29} \cdot CO_2H$, die sich von einem hydrierten Reten ableitet (Näheres s. H. Wolff, Die natürlichen Harze). Französisches Kolophonium enthält außer der Abietinsäure die dieser isomere Pimarsäure. Stets sind auch geringe Mengen unverseifbarer Stoffe und oxydierter Säure zugegen, nach Aschan auch „Kolophensäuren" mit nur 16—17 *C*-Atomen.

Löst man eine Spur Kolophonium in Essigsäureanhydrid auf und fügt einen Tropfen *konz.* Schwefelsäure zu, so tritt eine intensive violette Färbung ein, die schnell verschwindet (sog. Storch-Morawski-Reaktion). An der Luft in feinem Pulver ausgebreitet, tritt eine Oxydation unter intermediärer Bildung von Peroxyden ein. Das Kolophonium färbt sich dabei dunkler und gibt schließlich keine Storch-Morawski-Reaktion mehr.

4. Harzöle. Wie bereits bei Beschreibung der Herstellung erwähnt, zeigen die Harzöle, je nach Herstellung, ganz verschiedene Eigenschaften. Die rohen Harzöle sind gewöhnlich ziemlich trübe, die raffinierten klar und von gelber bis rötlicher, fast roter bis brauner Farbe. Die höher siedenden und entsprechend auch höher viscosen Öle zeigen starke grüne oder blaue Fluorescenz (Grünöle und Blauöle).

Pinolin ist im gereinigten Zustande eine leichtbewegliche, etwa von 120—200°, hauptsächlich von 150—180° siedende, leichtbewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch.

Blondöl macht die Hauptmenge der eigentlichen Harzöle aus (etwa 50%). Es siedet je nach Destillationsführung etwa zwischen 280—320°, auch von 300—340°. Grünöle und Blauöle destillieren etwa von 300, 320—360° und darüber. Das *spez. Gew.* liegt (mit dem Siedepunkt steigend) zwischen etwa 0,97—1,00. Raffinierte säurefreie Harzöle haben niedrigere spezifische Gewichte als säurehaltige, so etwa neutrales Blondöl 0,92—0,95. Die Brechungsindices sind etwa 1,535—1,550 (20°). Sämtliche Harzöle drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, säurehaltige etwa 30—50°, neutrale etwa 20—30°.

Mit Aceton mischen Harzöle sich in allen Verhältnissen; in absolutem Alkohol sind 50—100% löslich, je nach Art des Öles. Harzöle geben, auch wenn sie säurefrei sind, die STORCH-MORAWSKI-Reaktion (s. Kolophonium).

Die Hauptbestandteile des Harzöls sind hydrierte Retene und terpenartige Kohlenwasserstoffe, wie Diterebentylen (*Kp.* 343—346°, $C_{20}H_{30}$), Diterebentyl, $C_{20}H_{28}$, und Didecen, $C_{20}H_{36}$ (beide unter 345° siedend) (s. auch TSCHIRCH und BRUHN, Arch. f. Pharm. **1903**, 523).

Verwendung der Harzindustrieprodukte. 1. Terpentin s. Bd. **II**, 89.

2. Terpentinöl wird vor allem zur Herstellung von Schuhcremen, Bohnermassen u. dgl. verwendet. Aus dieser Verwendung haben es die Ersatzprodukte noch wenig verdrängt. Dagegen ist die früher dominierende Stellung als Lösungsmittel für Öllacke, Verdünnungsmittel für Ölfarben u. dgl. durch die Einführung von sog. Testbenzinen (Benzine mit einem Flammpunkt über 21°) untergraben, wenn auch noch, besonders für feinere Lacke, viel Terpentinöl benutzt wird. Sehr viel Terpentinöl, besonders französisches als dafür besonders geeignetes, wird als Ausgangsstoff für die Camphersynthese verwendet. Dazu kommen die weniger umfangreichen Verwendungsgebiete als Waschmittel für Typen in der Druckerei, als Wasch- und Fleckmittel und zu pharmazeutischen Zwecken. Auch die Verwendung in der Sprengstoffindustrie ist zu erwähnen.

3. Kolophonium findet eine außerordentlich vielseitige Verwendung. Am größten ist der Verbrauch in der Seifenindustrie, die etwa 40% des Gesamtverbrauchs in Anspruch nimmt. Die Verseifung wird durch Erwärmen von Harz mit einer Lösung von Ätznatron oder Soda vorgenommen (z. B. 60 Wasser, 36 Kolophonium, 4 Ätznatron). Beim Erkalten, ev. durch Aussalzen gefördert, setzt sich die Harzseife (Harzleim) als zähe, braune Masse ab, wenn die verwendete Alkalimenge zur völligen Verseifung des Harzes ausreichte. War weniger Alkali vorhanden, was oft absichtlich geschieht, so erhält man eine trübe, weißliche Harzseife, in der das unverseifte Harz in feinster Verteilung dispergiert ist. Harzseife bildet einen Bestandteil vieler Haushaltsseifen.

Harzseife ist auch trotz Verwendung anderer Stoffe noch immer eines der wichtigsten Mittel zur Leimung von Papier (s. d.), wobei meistens unvollständig verseiftes Harz verwendet wird. Die Papierfabrikation nimmt etwa 25% des Gesamtverbrauchs auf.

Sehr bedeutend ist auch die Verwendung in der Lackfabrikation (etwa 15%). Hier dient Kolophonium in Form von Lösungen in Alkohol zur Herstellung von Spritlacken, wegen der Klebrigkeit der reinen Kolophoniumlösungen gewöhnlich nur als Zusatz zu Schellack-, Kopallösungen u. dgl. In großen Mengen wird es auch in der Öllackfabrikation benutzt, hier aber selten in ursprünglicher Form, vielmehr als sog. Hartharz, d. i. das Kalk-, seltener das Zinksalz des Kolophoniums, das durch Eintragen von Ätzkalk oder Zinkoxyd in geschmolzenes Kolophonium hergestellt wird. Ferner wird Kolophonium in der Lackfabrikation als Esterharz Harzester) verwendet, d. i. der Glycerinester, der durch Erhitzen von Kolophonium

mit Glycerin in geeigneten Apparaturen gewonnen wird. Weiter werden nicht unbedeutende Mengen zur Herstellung von Kunstharzen (ALBERTOL-Kopalen) verarbeitet (s. Kunstharze). Härtung des Kolophoniums durch Behandlung mit Luft, Schwefel oder Chlorschwefel ist zwar vorgeschlagen, aber wohl kaum praktisch in größerem Maßstabe ausgeführt worden. Ferner ist hier noch die Verwendung zur Herstellung von Trockenstoffen (Sikkativen; Metallsalze mit Blei, Mangan, Kobalt vornehmlich) zu erwähnen (s. auch Firnis, Bd. V, 373). Harzleim bildet auch einen Bestandteil von wässerigen Farbenbindemitteln, z. B. dem bekannten Sichelleim, bei dem es die Bindefähigkeit des vorhandenen Stärkekleisters erhöht.

Kalkseife des Kolophoniums wird zur Herstellung konsistenter Fette benutzt, Lösungen in Mineralöl als Fliegenleim; bei der Herstellung von Kitten, Brauerpechen, Buchdruckerfirnissen, Lötpulvern und -pasten, in der Sprengstofftechnik, Feuerwerkerei spielt Kolophonium eine kleinere, aber nicht unbedeutende Rolle. Die Verwendung als „Geigenharz" zum Einreiben der Bogen von Streichinstrumenten ist bekannt. Lederschmieren und Streupulver für Treibriemen enthalten gewöhnlich gleichfalls Kolophonium.

Kolophonium ist auch häufig als Verfälschungsmittel in anderen Harzen zu finden.

4. Harzöle. Pinolin wird als Brennöl („reines Camphin"), als Lösungsmittel für Harze, als minderwertiger Ersatz für Terpentinöl verwendet. Die rohen Harzöle (z. B. Dicköle) liefern beim Erhitzen mit Kalkhydrat infolge ihres mehr oder minder großen Harzsäuregehalts eine „Harzölkalkseife", die sog. Ansatzmasse, welche, mit Gips, Schwerspat, Harzöl u. a. m. zusammengerührt, Wagenfett gibt. Das Blondöl wird außerdem zu Brauerpech, Druckerschwärze, Buchdruckfirnissen u. s. w. gebraucht. Die raffinierten Harzöle eignen sich zur Fabrikation von Maschinenölen und Schmiermitteln. Sie müssen für diesen Verwendungszweck völlig harz- und säurefrei sein, da sie anderenfalls die Maschinenteile korrodieren würden. So erhält man z. B. Maschinenöl durch Vermischen von 9 Tl. Rüböl mit 1 Tl. rektifiziertem Harzöl, Turbinenöl durch Vermischen von 1 Tl. Olivenöl mit 200 Tl. Harzöl, ein dickflüssiges Schmieröl durch Zusammenschmelzen von 8 Tl. Schweinefett und 5 Tl. Harzöl und 200 Tl. Olivenöl.

5. Nebenprodukte. Das Sauerwasser dient zur Fabrikation von Essigsäure und essigsaurem Eisen. Der Blasenrückstand von der Destillation des Kolophoniums, Schmiedepech genannt, der meist nach 2 Beschickungen entleert wird, wird zur Brikettierung von Braun- und Steinkohlen und in Verbindung mit anderen Pechen zur Fabrikation von Schiffspech, Schuhmacherpech, Bürstenpech u. s. w., ferner von Firnissen und Lacken benutzt. Die bei der Zersetzung des Kolophoniums entweichenden brennbaren Gase, welche nur wenig Leuchtkraft besitzen, werden meist unter die Feuerung geleitet und ersetzen so einen Teil des Brennmaterials. Erhitzt man geschmolzenes Kolophonium möglichst schnell auf Rotglut, so bilden sich neben dem „Harzgas" nur geringe Mengen von Harzölen, während eine verhältnismäßig geringe Menge einer glänzend schwarzen, koksartigen Kohle zurückbleibt. Zur Herstellung des Harzgases verwendet man Apparate, welche im ganzen jenen Vorrichtungen ähneln, die zur Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen dienen. Das nach neueren Verfahren gewonnene Harzgas besteht nur aus Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff, ein wenig Stickstoff und etwa 10–15% Kohlenoxyd. Wegen des Reichtums an schweren Kohlenwasserstoffen ist die Leuchtkraft des Harzgases höher als die des Steinkohlengases.

Statistisches. Der größte Produzent von Produkten der Harzindustrie ist Amerika, das jährlich etwa 98 000 *t* Terpentinöl und 350 000–430 000 *t* Kolophonium erzeugt. Das sind etwa 60–65% der Terpentinölerzeugung und 70–75% der Kolophoniumerzeugung der ganzen Welt. Die französische Produktion beträgt etwa $1/5$ der amerikanischen. Spanien bringt etwa 4200 *t* Terpentinöl und 13 000–14 000 *t* Harz hervor. Die Produktion in Portugal beläuft sich an allen Produkten zusammen etwa auf 10 000 *t*. Österreich gewinnt etwa 400–440 Waggons je 10 000 *kg* an Harz, von denen etwa $1/4$ auf Scharrharz entfällt.

Auch im Verbrauch stehen die Vereinigten Staaten an erster Stelle mit 35–40% Terpentinöl und etwa 30% Harz des Weltverbrauches.

Der Terpentinölexport aus Amerika betrug 1924 11 510 154 Gallonen, davon 78% nach Europa. Von den 1 452 387 exportierten Faß Kolophonium (je 280 pound) wurden 64% nach Europa verschifft. Von dieser Ausfuhr wurden von England und Deutschland zusammen 45% aufgenommen. Die amerikanische Ausfuhr nach Deutschland hatte folgenden Umfang (in Gallonen):

	1913	1921	1922	1923	1924
Harz	453 457	77 206	126 286	230 342	308 865
Terpentinöl	3 849 191	1 032 746	571 548	821 455	838 136

An der gesunkenen Einfuhr von Terpentinöl nach Deutschland dürfte die Gewinnung gut gereinigter Holzterpentinöle aus anderen Quellen, darunter auch in Deutschland selbst, mit die Ursache sein. Diese umfangreiche Verwendung von Holzterpentinöl geht auch aus einer besonderen amerikanischen Statistik hervor: 1922 gingen an Holzterpentinöl nach Deutschland 58 346 Gallonen, 1923 82 213 Gallonen.

Literatur: L. E. ANDÉS, Die Harzprodukte. Wien. — G. AUSTERWEIL und J. ROTH, Gewinnung und Verbreitung von Harz und Harzprodukten. Berlin, München 1917. — M. BOTTLER, Harze und Harzindustrie. Hannover 1907, jetzt Leipzig. — A. KÜNKLER, Die Harzindustrie; Die Destillation des Harzes und der Harzöle. Leipzig. — H. MAYR, Das Harz der Nadelhölzer. Berlin. — E. RABATÉ, L'Industrie des Résines. Paris. — V. SCHWEIZER, Die Destillation der Harze. Wien. — A. TSCHIRCH, Harze und Harzbehälter. Leipzig 1906. — J. WIESNER, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, Bd. I. Wien. — H. WOLFF, Die natürlichen Harze. Stuttgart 1928. — Fachzeitschriften: Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie, Hamburg; Seifensieder-Zeitung, Augsburg; Farben-Zeitung, Berlin; Farbe und Lack, Hannover. *H. Wolff (Bottler †).*

Harzsäuren sind Verbindungen sauren Charakters, die einen wesentlichen Bestandteil der natürlichen Coniferenharze, speziell des Kolophoniums, bilden. Man unterscheidet nach TSCHIRCH *a)* natürliche Harzsäuren (Pimarsäuren, Sapinsäuren); *b)* Kolophonsäuren, durch Erhitzen der Sapinsäuren entstanden (Isopimarsäuren, Abietinsäuren); *c)* Sylvinsäuren (eigentliche und Isosylvinsäuren), aus anderen Harzsäuren durch chemische Einwirkung gebildet.

Sowohl die Pimarsäuren wie die Abietinsäuren sind Monocarbonsäuren der Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Erstere geben mit alkoholischem Ammoniak eine durchsichtige Gallerte, letztere schön krystallisierende Ammonsalze. Aus der Gruppe der Pimarsäuren sind erwähnenswert die Dextropimarsäure (Tafeln; *Schmelzp.* 211–212°; $[\alpha]_D$ +72,5°) und die Lävopimarsäure (rhombische Prismen; *Schmelzp.* 148–151°; $[\alpha]_D^{20}$ –280,5°, 0,37 *g* in 15 cm^3 Alkohol). Die meisten Abietinsäuren sind Gemische isomorpher Verbindungen, praktisch untrennbar. Isoliert wurde in reiner Form unter anderen eine Säure vom *Schmelzp.* 158°; $[\alpha]_D$ etwa bis 70°.

Verwendung. Harzsäuren dienen zum Imprägnieren von Geweben. Ausgedehnte Verwendung finden die Natriumsalze, erhalten durch Kochen von Kolophonium mit verdünnter Natronlauge, die in heißem Wasser leicht löslich sind und hohes Schaumvermögen besitzen. Sie sind ein Zusatz zu billigen Schmier- und Kernseifen, werden zum Leimen von Papier benutzt und bei der Bleicherei der Baumwolle, obwohl sie keine Bleichwirkung haben, sondern anscheinend nur leichter als Fettseifen das Baumwollwachs zu lösen vermögen. Harzseife ist mit Fettseife zusammen ein Bestandteil des Morbicids (SCHÜLKE & MAYR A.-G., Hamburg), dessen wesentlicher Bestandteil Formaldehyd ist. Seine Desinfektionskraft wird durch die Harzseife auf das 3fache erhöht. Technisches Morbicid enthält auch Formaldehyd und Harzseife.

Magnesiumresinat, durch Fällen des Natriumsalzes mit Magnesiumchlorid oder durch Schmelzen von Kolophonium mit Magnesiumoxyd gewonnen, dient zur Herstellung von Lacken, besonders Siegellack. „Hartharze" entstehen beim Verschmelzen von Kolophonium mit Kalk, auch Zinkoxyd. Man braucht sie mit Holzöl zusammen in der Lackfabrikation. Mangan- und Bleiresinate, erhalten durch Fällen von Harzseifenlösung mit Bleiacetat bzw. Manganchlorid oder durch Verschmelzen von Kolophonium mit Bleiglätte bzw. Manganoxydhydrat, sind die beliebtesten Sikkative (s. d.). Auch Kobaltresinat gehört zu ihnen. Cadmiumresinat, aus Harzseife und Cadmiumsulfat, wird in der Porzellanfabrikaton zur Erzeugung eines Lüsters gebraucht. Die harzsauren Salze der seltenen Erden schützen Faserstoffe und Holz gegen Insektenfraß, Schimmel und Fäulnis (S. W. KENDALL, *F. P.* 247 242 und 603 552 [1924]). Nicotinsalze der Harzsäuren werden zur Schädlingsbekämpfung empfohlen (F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co., A.-G., Basel, *Schw. P.* 114 438 [1924]). Harzsäureester, gewonnen durch Erhitzen von Kolophonium mit Alkoholen, z. B. Glycerin, und sog. Metallester, die aus Lackestern mit einem geringen Zusatz von Kalk oder Bleioxyd bestehen, finden in der Lackindustrie Verwendung (BOTTLER, Chem. Rev. Fett- und Harzind. **1911**, Nr. 3 und 4). Durch Erhitzen von Pinenchlorhydrat mit harzsaurem Natrium kann man Campher darstellen (H. GAMMAY, *E. P.* 263 311 [1925]; *F. P.* 622 572 [1926]).

Literatur: V. MEYER und P. JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie. Bd. II_4. Berlin-Leipzig 1924. — BIGORIE, Bull. Inst. Pin. **1929**. Sondernummer, S. 40 [1929]. — R. UZAC, Rev. gen. des Colloides **4**, 257 [1926]. *G. Cohn.*

Havannabraun GS, 2 MS u. a. (*Geigy*) sind saure Farbstoffe für vegetabilisch gegerbtes Leder. Die Marken G, 5 G (*I. G.*) sind basische Farbstoffe für Leder.

Ristenpart.

Haveg (SÄURESCHUTZ G. M. B. H., Berlin-Altglienicke) ist ein organischer Baustoff für Apparate der chemischen, Textil-, Kunstseideindustrie u. s. w. Es besteht aus einem Gemisch von Bakelit und Asbest bzw. anderen Füllstoffen. *Spez. Gew.* etwa 1,6, Druckfestigkeit etwa 800 *kg* pro cm^2. Beständig bis etwa 130°, auch bei plötzlichen Temperaturschwankungen. Widerstandsfähig gegen Salzsäure in jeder Konzentration, verdünnte Schwefelsäure bis 50%, Phosphorsäure, Fettsäuren, Oxal-, Essig-, Milch-, Citronensäure, verdünnte Ameisensäure, Fluorverbindungen, Metallsalze, wie Zinkchlorid, Magnesiumchlorid, Kupfersulfat, Chlorkalk, Ammoniak, Chlor, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. Von Salpetersäure, Kali- und Natronlauge, Brom und Chromsäure wird es angegriffen. Die Apparate werden vorwiegend aus reinem Haveg, nach Bedarf jedoch auch mit Eisenversteifungen hergestellt.

Das Material wird auch in Kittform unter dem Namen Havegit geliefert und dient als solches zur Ausführung von ortsfesten Bauten, Auskleidungen u. dgl. Große Härte und Dichte, enge Fugen, der Fortfall nachträglicher Absäuerung, gute Haftung sind seine hervorstechenden Eigenschaften. Vgl. Bd. **II**, 62, sowie: Die Chemische Fabrik **1929**, Nr. 15, ferner *Melliands Textilber.* 1928, Lieferung 5.

Ullmann.

Hefe s. Mykologie, technische, Preßhefe sowie Bd. **I**, 683; **II**, 357 ff.

Hegonon (SCHERING-KAHLBAUM A. G., Berlin) ist eine Silbernitratammoniakalbumose mit 7% Silber. Darstellung nach *D. R. P.* 268 968 durch Einwirkung von ammoniakalischer Silbernitratlösung auf Albumose. Braunes, in Wasser leicht lösliches Pulver von alkalischer Reaktion. Die Lösung koaguliert Eiweißlösungen auch beim Erwärmen nicht. Anwendung bei Gonorrhöe, in 0,25—0,5%iger Lösung zur Injektion. Auch zu Spülungen anwendbar.

Dohrn.

Hektograph, eine einfache Vorrichtung zur raschen und billigen Vervielfältigung von Schriftstücken u. dgl. ohne Anwendung einer Druckerpresse; sie besteht aus einer elastischen Masse, welche in eine niedere flache Blechtasse eingegossen und darin erstarren gelassen wird. Ein mit einer ausgiebigen Anilinfarbstofftinte ausgeführtes und trocken gewordenes Schriftstück wird auf die Masse gelegt und der Farbstoff unter schwachem Anpressen auf sie übertragen. Er läßt sich nun auf eine Anzahl Papiere durch einfaches Anpressen mit der Hand oder einer Walze abziehen, bis er aufgebraucht erscheint und die Abzüge zu licht ausfallen. Behufs weiterer Benutzung wird die Masse mittels eines feuchten Schwammes gereinigt.

In der Hauptsache besteht die Masse aus Gelatine und Glycerin, z. B. 1 Tl. Gelatine, 2 Tl. Wasser und 4 Tl. Glycerin (*D. R. P.* 5271 von KWAYSSER und HUSSAK); nach vielen Vorschriften werden Zusätze von Zucker, Dextrin, Bariumsulfat u. a. m. gegeben (vgl. auch LANGE, Chemisch-technische Vorschriften).

Als Tinte wird meistens eine Lösung von 10 *g* Methylviolett in 10 cm^3 Alkohol und 70 cm^3 Wasser, manchmal unter Zusatz von etwas Glycerin, benutzt.

Wenn es sich aber um die Herstellung lichtbeständiger und in der Anzahl nicht eng begrenzter Vervielfältigungen handelt, so stehen andere, aber immerhin verwandte Verfahren zu Gebote, bei welchen mit Firnis angeriebene Druckfarben verwendet werden. Bei dem Schapirograph wird ein mit einer gerbenden (z. B. chromalaunhaltigen) Tinte geschriebenes Schriftstück auf eine Hektographenfläche abgezogen; durch diese Tinte werden die betreffenden Stellen in der Masse gegerbt und hierdurch zur Annahme von fettiger Druckfarbe geeignet, während die glycerinhaltige, feuchte Umgebung der Fläche die Farbe abstößt und beim Auftragen rein bleibt (*D. R. P.* 129 713, A. SCHAPIRO, Berlin).

Von den verschiedenen anderen Vervielfältigungsverfahren, bei welchen ebenfalls das Einschwärzen mit Farbe für jeden neuen Abdruck erfolgen muß, ist die Gruppe erwähnenswert, bei welcher der Druck durch Verwendung einer Schablone erzielt

wird. Diese kann erzeugt werden, indem man über eine glatte Metallplatte ein zähes Wachspapierblatt legt und mit einem Griffel, an dessen federartigem Ende ein gezähntes Rädchen angebracht ist, das Schriftstück herstellt. Hierbei werden die Schriftzüge fein durchlöchert. Wenn nun unter diese Schablone ein Blatt gewöhnliches Papier gelegt und über die Schablone eine mit Druckfarbe gesättigte Walze geführt wird, so dringt die Farbe durch die Löcher und bildet eine Kopie der Schrift. Diese Vorrichtung (Cyclostyle) wird auch für den Rotationsdruck angewendet. Denselben Zwecken dient auch die Mimeographie u. a. m., bei welcher Wachspapier oder ein ähnlich vorbereitetes Papier auf eine fein und scharf gekörnte Stahl- oder Eisenplatte gelegt und mittels eines glatten, harten Stiftes beschrieben wird. Auch hierdurch wird eine durchlöcherte Schablone erzeugt.

Literatur: K. ALBERT, Lexikon der graphischen Techniken. Halle a. S. 1926. *A. Albert.*

Helianthin G, GFF (*Geigy*) entspricht Azoflavin S (*I. G.*) (Bd. **II**, 46). Die Marke GFF ist besonders rein, frei von Salpetersäure und daher zum Färben zinnbeschwerter Seide geeignet. *Ristenpart.*

Helindonfarbstoffe (*I. G.*), sind indigoide Küpenfarbstoffe, hauptsächlich für Wolle („H"-Sortiment). Trotz ihres hohen Preises haben sie sich namentlich zum Färben der Militärtuche recht gut eingeführt, da sie die Faser nicht angreifen (A. BEIL, *Färb. Ztg.* **1915**, 269) und hervorragend echt sind (Karte *I. G.* 63/B. d.). Sie werden entweder nach dem HN- („Helindon normal") Verfahren bei 50–55° in schwach alkalischer bis neutraler Küpe oder nach dem HW- („Helindon warm") Verfahren bei 60–65° in etwas stärkerer alkalischer Küpe gefärbt. Wo bei den folgenden Farbstoffen die Färbeweise nicht besonders gekennzeichnet ist, ist HN zu ergänzen.

Helindonblau 3 G, 1910 von R. WELDE und B. HOMOLKA erfunden, ist das Kondensationsprodukt von 1-Oxyanthranol mit Isatinanilid (*D. R. P.* 242 053). Färbeweise HW.

Das blaugraue, mit Soda verdünnte Pulver färbt aus gelbbrauner Hydrosulfitküpe Baumwolle lebhaft grünstichig blau in vorzüglicher Wasch- und guter Chlor- und Lichtechtheit. Der Farbstoff eignet sich auch zum Klotzen und Drucken sowie für die Wollfärberei.

Helindonbraun CV, 3 B; Helindonbrillantgelb G, BR hat die Färbeweise HW und dürfte wahrscheinlich durch Bromieren nebenstehender Verbindung erhalten werden. *D. R. P.* 224 205, 241 343.

Helindongelb CG; Helindongelb KW s. Bd. **III**, 90. Helindongrün D. Helindonkhaki C.

Helindonorange R Teig, 1907 von SCHIRMACHER und DEICKE erfunden (*D. R. P.* 239 090), ist 6,6′-Diäthoxy-thioindigo.

Es färbt aus oranger Hydrosulfitküpe alle Fasern in ganz vorzüglicher Echtheit. Auch für den Kattundruck hat es großen Wert.

Helindonrosa R, Färbeweise HW.

Helindonrot B, 1906 von A. SCHMIDT, E. BRYK und E. HOFFA dargestellt, ist 6,6′-Dichlorthioindigo, also identisch mit Cibarot B (Bd. **III**, 437). Es wird nach *D. R. P.* 198 864 durch Behandeln von m-Chlor-phenyl-thioglykolsäure mit *konz.* Schwefelsäure bei mäßiger Temperatur erhalten, wobei nach *D. R. P.* 199 492 kondensationsfördernde Mittel, wie Borsäure, zugesetzt werden können. Färbeweise HW.

Es färbt aus gelboliver Hydrosulfitküpe alle Fasern vorzüglich echt blaurot an. Auch für die Apparatefärberei und im Druck ist es zu gebrauchen. Die Marke 2 B ist gleich Thioindigorot B, s. Indigoide Farbstoffe, Bd. **VI**, 247, weitere Marken sind BR (Färbeweise HW) und CR.

Helindonscharlach GG = Cibascharlach G; Bd. **III**, 437.

Helindonschwarz 3 B, R, T.

Helindonviolett BBN, 4,4'-Dimethyl-5,5'-dichlor-7,7'-dimethoxythioindigo, wurde 1910 von A. HOFFA nach *D. R. P.* 241 910 und 245 544 durch Behandeln von 3-Methyl-4-chlor-6-methoxyphenyl-thioglykolsäure mit Chlorsulfonsäure erhalten. Er färbt aus gelboliver Hydrosulfitküpe alle Fasern sehr echt blauviolett, eignet sich sogar für Beuchartikel und ist von allgemeiner Anwendbarkeit. Färbeweise HW.

Heliobrom (DEGEWOP A. G., Berlin), Dibromtanninharnstoff. Gelbliches, geruch- und geschmackfreies Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Anwendung in 10%iger alkoholischer Lösung oder in Salben bei Ekzemen, Ikterus, Pruritus u. s. w. *Dohrn.*

Helio-Farbstoffe (*I. G.*) sind Lackfarbstoffe:

Heliobordeaux BL, BLC; Helioechtblau BL extra *konz.*; Helioechtbordeaux BB; Helioechtcarmin CL; Helioechtgelb 6 CL, Helioechtrosa RL.

Helioechtrot RLB, 1908 erfunden, ist der Azofarbstoff aus m-Nitro-p-toluidin und β-Naphthol, in Wasser unlöslich, in Alkohol etwas mit gelbroter Farbe löslich. Der Lack zeigt neben sonstigen genügenden Echtheitseigenschaften bis 150° Hitzebeständigkeit und hohe Deckkraft. Das m-Nitro-p-toluidin kommt unter diesem Namen oder als Helioechtrotbase HR in den Handel.

Helioechtrubin 4 BL, RL; Helioechtscharlach RL; Helioechtviolett AL, BL, RRL; Heliomarin GGL, RL; Helioorange CAG; Heliorot BL Pulver, RMT extra Pulver; Helioschwarz 28 951.

Heliotrop 2 B (*I. G.*) ist der 1892 von KAHN bzw. G. SCHULTZ erfundene substantive Disazofarbstoff aus Benzidin und je 1 *Mol.* 2-Naphthol-8-sulfosäure und 1-Naphthol-4,8- bzw. 3,8-disulfosäure. Die Marke B entsteht aus Dianisidin und 2 *Mol.* 2-Äthylnaphthylamin-7-sulfosäure. Klare, aber mäßig echte Violett für Baumwolle, Halbwolle und Halbseide. *Ristenpart.*

Heliotropin s. Riechstoffe.

Helium s. Bd. IV, 103.

Helminal (*Merck*) ist ein Extrakt aus der Rotalge Digenea simplex. Anwendung als Santoninersatz bei Oxyuren und Spülwürmern (Tabletten zu 0,25 *g*). *Dohrn.*

Helmitol (*I. G.*). Anhydromethylencitronensaures Hexamethylentetramin. Herstellung nach *D. R. P.* 129 255 und 150 949, indem Citronensäure mit Chlormethylalkohol im Autoklaven einige Stunden auf 130–140° erhitzt wird. Das Salz wird nach bekannter Methode gewonnen. Die Säure ist ein weißes Krystallpulver, *Schmelzp.* 175–176° unter Zersetzung. Das Salz wird durch Alkalien leicht unter Abspaltung von Formaldehyd zerlegt. Anwendung als Harndesinfiziens bei bakteriellen Erkrankungen der Harnwege. Tabletten zu 0,5 *g*. Ist identisch mit Neu-Urotropin. *Dohrn.*

Anhydromethylencitronensäure.

Helon (MAX ELB, Dresden), Mischung von Pyramidon, Phenacetin, Acetylsalicylsäure und Coffein. Anwendung bei Kopfschmerz, Migräne u. s. w.; in Tabletten. *Dohrn.*

Helvetiablau (*Geigy*) ist der 1862 von NICHOLSON, 1866 von GIRARD und DE LAIRE durch Sulfurierung von Triphenyl-p-rosanilin zur Di- und Tri-sulfosäure dargestellte saure Triphenylmethanfarbstoff; SANDMEYER kondensierte 1892 2 *Mol.* Diphenylamin-monosulfosäure mittels Formaldehyds und oxydierte dann weiter in

Gegenwart eines 3. *Mol.* Diphenylamin-monosulfosäure (*Friedländer* **3**, 115). Das dunkelblaue Pulver färbt aus wässeriger Lösung tannierte Baumwolle, da trotz der 3 Sulfogruppen der ursprüngliche basische Charakter des Triphenyl-p-rosanilins noch so weit erhalten geblieben ist. Auf Seide erhält man ein klares Blau. *Ristenpart.*

Helvetiabraun (*Ciba*) ist gleich Bismarckbraun (Bd. **II**, 395).

Hepartrat (NORDMARKWERKE, Hamburg) ist ein Leberpräparat gegen Anämien jeder Art. *Dohrn.*

Hepatopson (PROMONTA, Hamburg) ist getrocknete Leber. Anwendung bei perniziöser Anämie. Auch als Hepatopson liquidum im Handel. Mischung mit Siderac ist Ferronovin. *Dohrn.*

Heptin, n-Amylacetylen, Önanthyliden, $CH_3[CH_2]_4C \vdots CH$. Wasserhelle Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. *Kp* 99,5—100°; D^{19} 0,750. Die Verbindung bildet sich bei Einwirkung von n-Amyljodid auf Acetylennatrium in flüssigem Ammoniak (PICON, *Compt. rend. Acad. Sciences* **169**, 32 [1919]), wird aber für technische Zwecke stets aus Önanthol (s. u.) gewonnen.

Man läßt Önanthol bei —5° unter stetem Rühren auf die berechnete Menge Phosphorpentachlorid tropfen, erwärmt schließlich schwach und gießt auf Eis. Das abgeschiedene Öl wird bei gutem Vakuum fraktioniert und die Fraktion vom Kp_{15} 60—75° weiter verarbeitet. Sie enthält in der Hauptsache Önanthylidenchlorid, $CH_3[CH_2]_5CHCl_2$, das in reinem Zustande bei 191° (*korr*), unter 30 *mm* Druck bei 82—84° siedet (H. LIMPRICHT, *A.* **103**, 84 [1857]; J. WELT, *B.* **30**, 1495 [1897]; BOURGUEL, *Compt. rend. Acad. Sciences* **177**, 823 [1923]; **178**, 1557 [1924]; J. LOEVENICH, J. LOSEN und A. DIERICHS, *B.* **60**, 950 [1927]). Zur Abspaltung von Chlorwasserstoff aus der Verbindung ist das von LIMPRICHT angewendete alkoholische Kali (vgl. A. BÉHAL, *Ann. chim.* [6] **15**, 270, 427 [1888]) wenig geeignet. Besser ist gepulvertes Ätzkali (VALLI-DONAN, American Perfumer **18**, 135 [1923]), am zweckmäßigsten aber Natriumamid. Man läßt in ein auf 170° erhitztes Gemisch von 250 *g* fein gepulvertem Natriumamid und 500 *g* Vaselin- oder Mineralöl 250 *g* des Chlorids tropfen. Anfangs ist Erhitzen nicht nötig; später darf die Temperatur 200° erreichen. Nach 4—5 h zersetzt man mit Wasser und treibt das Heptin mit Wasserdampf über; Ausbeute 50—80% (BOURGUEL, *Compt. rend. Acad. Sciences* **177**, 823 [1923]; *Ann. chim.* [10] **3**, 191 [1925]; L. MEUNIER und E. DESPARMET, *Bull. Soc. chim. France* [4] **35**, 481 [1924]). H. H. GUEST (*Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 860 [1925]) empfiehlt, aus dem Önanthylidenchlorid erst mit alkoholischem Kali Chlorhepten, $CH_3[CH_2]_4CH : CHCl$ (*Kp* etwa 150°) herzustellen und dieses dann mit Natriumamid zu behandeln.

Verwendung. Heptin gibt mit Arsentrichlorid eine Verbindung

$$CH_3[CH_2]_4CCl : CH \cdot AsCl_2,$$

die sich leicht in Chlorheptenarsinsäure $CH_3[CH_2]_4CCl : CH \cdot AsO_3H_2$ (Nadeln; *Schmelzp.* 115°) überführen läßt (*Bayer, D. R. P.* 296 915 [1915]). Ihr Ammoniumsalz, Solarson, ist ein bekanntes Arsenpräparat. Mit Natriummetall, besser mit Natriumamid, liefert Heptin ein Natriumsalz, das sich mit Chlorameisensäureestern zu Heptincarbonsäureestern umsetzt, die als Riechstoffe (s. d.) Verwendung finden („Grünveilchen") (CH. MOUREU und R. DELANGE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **132**, 988 [1901]; *Bull. Soc. chim. France* [3] **29**, 651 [1903]; VALLI-DONAN, American Perfumer **18**, 133 [1923]; A. MÜLLER, Riechstoffind. **2**, 29 [1927]. Behandelt man Heptinnatrium mit Kohlendioxyd, so entsteht die freie Heptincarbonsäure, die man dann in üblicher Weise verbessern kann (CH. MOUREU und R. DELANGE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **136**, 553 [1903]; *Bull. Soc. chim. France* [3] **29**, 651, 655 [1903]; *D. R. P.* 132 802). *G. Cohn.*

Heptylverbindungen sind Angehörige der Fettreihe mit 7 Kohlenstoffatomen. Sie enthalten das Radikal C_6H_{13}. Die wichtigsten sind:

Heptylaldehyd, Önanthol, Önanthaldehyd, Heptanal, $CH_3[CH_2]_5 \cdot CHO$, entdeckt von BUSSY (*Compt. rend. Acad. Sciences* **21**, 84 [1845]). Farblose Flüssigkeit von durchdringendem, charakteristischem Geruch. Ep —45°; Kp_{760} 155°; Kp_{10} 42—43°; D^{15}_{0} 0,8320. Findet sich im Holzgeistleichtöl und im schweren Acetonöl. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure, Chromsäuremischung, Permanganat Önanthsäure (H. GRIMSHAW und C. SCHORLEMMER, *A.* **170**, 141 [1873]; F. KRAFFT, *B.* **15**, 1717 [1882]; FOURNIER, *Bull. Soc. chim. France* [4] **5**, 921 [1909]). Die Reduktion des Önanthols liefert je nach den Versuchsbedingungen sehr verschiedene Produkte. Der wichtige n-Heptylalkohol entsteht bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Eisessig (FR. JOURDAN, *A.* **200**, 102 [1880]), bei der Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in ätherischer Lösung (E. VAVON, *Ann. Chim.* [9] **1**, 169 [1914]) oder von kolloidalem Platin in Essigsäure (A. SKITA und W. A. MEYER,

B. 45, 3593 [1912]; vgl. M. FAILLEBIN, *Ann. Chim.* [10] 4, 156, 410 [1925]). Auch mittels eines Nickel-Kobalt-Kupfercarbonat-Katalysators läßt sich die Hydrierung zu Heptylalkohol gut durchführen (RIEDEL *D. R. P.* 444 665 [1919]; vgl. J. v. BRAUN und G. KOCHENDÖRFER, *B.* 56, 2172 [1923]). Desgleichen bildet sich der Alkohol, wenn man Önanthol in Dampfform mit gewöhnlichem Alkohol zusammen bei 350—370° über einen Cerkatalysator leitet (C. H. MILLIGAN und E. E. REID, *Journ. Amer. chem. Soz.* 44, 202 [1922]). Hydriert man Önanthol in alkoholischem Ammoniak bei Anwesenheit von Nickel, so erhält man n-Heptylamin (G. MIGNONAC, *Compt. rend. Acad Sciences* 172, 223 [1921]). Önanthol verbindet sich mit Natriumbisulfit. Sein Semicarbazon schmilzt bei 109°, sein p-Nitrophenylhydrazon bei 73°.

Darstellung. Sie erfolgt durch Destillation von Ricinusöl, wobei als Nebenprodukt Undecylensäure entsteht. Es ist keineswegs zu empfehlen, die Destillation bei gewöhnlichem Druck und unter Zusatz von Sand vorzunehmen. Am besten destilliert man das Öl direkt bei gutem Vakuum (7—8 *mm*) (F. KRAFFT, *B.* 10, 2035 [1877]; vgl. FR. JOURDAN, *A.* 200, 102 [1879]). Anfangs treten die Dämpfe des Acroleins auf; dann folgt Önanthol und schließlich die Undecylensäure. Im Rückstand verbleibt Polyundecylensäure, die noch heiß aus der Retorte entfernt werden muß, weil sie schon bei geringer Abkühlung zu einer kautschukartigen, kaum noch zu bearbeitenden Masse erstarrt. Das Önanthol wird durch Fraktionierung, ev. auch mittels der Bisulfitverbindung gereinigt. Die Ausbeute übersteigt nicht 10—12% des Ricinusöls. Es sei darauf hingewiesen, daß eine Modifikation des Verfahrens von A. HALLER (*Compt. rend. Acad. Sciences* 144, 466 [1907]) Beachtung verdient, weil sie anscheinend höhere Ausbeuten liefert. Man führt das Öl durch 5—6stündiges Kochen mit 1½ Tl. 1%iger methylalkoholischer Salzsäure in Ricinolsäuremethylester über und zersetzt diesen durch Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck in Önanthol und Undecylensäuremethylester.

Verwendung. Önanthol dient zur Darstellung von Heptin (S. 134), Heptylalkohol und Heptylsäure. Mit Anisaldehyd kondensiert es sich zu α-Amyl-4-methoxy-zimtaldehyd (*I. G.*, *F. P.* 628 739 [1927]; *E. P.* 284 458 [1927]). In neuerer Zeit stellt man aus Önanthol Vulkanisationsbeschleuniger her. Solche erhält man z. B. durch Kondensation mit überschüssigem Anilin mit Hilfe von Essigsäure, Schwefelsäure oder Zinkchlorid und ev. weitere Umformung des Reaktionsproduktes (GRASSELLI CHEMICAL CO., Cleveland, *E. P.* 265 930 [1926]; NAUGATUCK CHEMICAL CO., Naugatuck, *E. P.* 279 815, 302 176 [1927]), durch Kondensation mit dem Einwirkungsprodukt von Acrolein auf Anilin (RUBBER SERVICE LABORATORIES CO., *A. P.* 1 634 336 [1926]), durch Kondensation mit Äthylendiamin (NAUGATUCK CHEMICAL CO., *A. P.* 1 592 820 [1923]; CANADIAN CONSOLIDATED RUBBER COMP., Montreal, *Can. P.* 242 446 [1923]).

Heptylalkohol, $CH_3[CH_2]_5 \cdot CH_2OH$. Flüssigkeit. Ep —34,6°. Kp_{760} 175° (172,5—173,5°); Kp_{14} 90°; D_4^{20} 0,8237. Die Verbindung findet sich gelegentlich im Weinfuselöl (V. FAGET, *Jahrber. Chem.* 186, 2, 412). Ausgangsmaterial für die Darstellung ist stets Önanthol, das bei der Reduktion unter den verschiedensten Versuchsbedingungen in Heptylalkohol übergeht, so mit Zinkstaub in Eisessig (F. KRAFFT, *B.* 16, 1723 [1883]), mit Magnesiumgrieß in alkoholischer Lösung bei Anwesenheit von etwas Naturkupfer C und Jod (*BASF*, *D. R. P.* 384 351 [1921]), bei Behandlung mit Wasserstoff unter Druck bei 140° in Gegenwart eines Nickel-Kobalt-Kupfercarbonat-Katalysators (RIEDEL, *D. R. P.* 444 665 [1919]). Gute Ausbeuten gibt ferner das Verfahren von C. H. MILLIGAN und E. E. REID (*Journ. Amer. chem. Soz.* 44, 202 [1922]). Sie treiben Önantholdampf mit der 2—3fach äquivalenten Menge Alkohol bei 350—370° langsam über einen Cerkatalysator. Diesen erhält man, wenn Cernitratlösung auf Asbest eintrocknet und die Masse in Gegenwart von Alkohol auf 180° erhitzt wird. Es sei bemerkt, daß man auch bei der katalytischen Reduktion von Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd mit Wasserstoff unter Verwendung geeigneter Kontaktmassen nach dem Verfahren der *BASF* Heptylalkohol gewinnt (G. L. E. PATART, *F. P.* 598 447 [1925]). Doch ist anscheinend noch nicht festgestellt, ob wirklich normaler Heptylalkohol vorliegt.

Verwendung. Heptylalkohol, durch Seife in wässerige Lösung gebracht, entwickelt eine beträchtliche Desinfektionskraft (*Flörsheim*, *D. R. P.* 237 408). Seine Ester, besonders n-Heptylacetat ($Kp_{758,5}$ 191,5°; D^{16} 0,874; CH. J. CROSS, *A.* 189, 2 [1877]), werden in geringer Menge bei der Herstellung von Fruchtessenzen und Parfümeriekompositionen (Rose, Flieder, Maiglöckchen) gebraucht (A. MÜLLER, Riechstoffind. 2, 29 [1927]).

Heptylsäure, Önanthsäure, $CH_3[CH_2]_5 \cdot CO_2H$. Schwach talgartig riechende Flüssigkeit. *Schmelzp.* —12°; *Kp* 223°; Kp_{17} 118—119°. $D_4^{19,8}$ 0,91846. Findet sich im Kalmusöl (H. THOMS und R. BECKSTRÖM *B.* 35, 3187 [1902]), im Holzgeistleichtöl (H. PRINGSHEIM und Mitarbeiter (Cellulosechemie 8, 45; Beilage zum *Papierfabrikant* 25 [1927]), im Rohholzessig (J. SEIB, *B.* 60, 1390 [1927]), soll auch in Form von Estern im Fuselöl des Weins, des Reis- und Maisspiritus vorkommen. Sie entsteht aus Önanthol (s. o.) durch die verschiedensten Oxydationsmittel, aus Heptylalkohol durch Erhitzen mit trocknem Kali auf 200—230° in fast theoretischer Ausbeute (M. GUERBET, *Compt. rend. Acad. Sciences* 153, 1489 [1911]; *Bull. Soc. chim. France* [4] 11, 168 [1912]).

Zur Darstellung erwärmt man Önanthol mit 2 Tl. verdünnter Salpetersäure (1 *Vol.* Säure, *D* 1,4 und 2 *Vol.* Wasser), indem man die heftige Reaktion durch zeitweises Kühlen mäßigt. Man reinigt die erhaltene Säure durch Destillation unter vermindertem Druck (F. KRAFFT, *B.* 15, 1717 [1882]; vgl. H. MELIS, *A.* 185, 358 [1877]). Man trägt in ein warmes Gemisch von 300 Tl. Kaliumbichromat, 450 Tl. Schwefelsäure und 900 Tl. Wasser 300 Tl. Önanthol ein und kocht einige Stunden. Durch Destillation der sauren Flüssigkeit wird noch eine weitere Menge von Önanthsäure erhalten. Man löst die gesamte Säure in verdünnter Natronlauge, dampft zur Trockne, zersetzt das Natriumsalz mit Schwefelsäure, trocknet die Säure mit Phosphorpentoxyd und fraktioniert sie (H. GRIMSHAW und C. SCHORLEMMER, *A.* 170, 141 [1873]). Schließlich gibt auch die Oxydation von Önanthol in Aceton mit der berechneten Menge Permanganat gute Ausbeuten von Önanthsäure (CH. H. ROGERS, *Journ. Amer. pharm. Assoc.* 12, 503 [1923]).

Verwendung. Die Ester der Säure dienen zu Parfümeriezwecken, z. B. zu Essenzen, die in der Zuckerbäckerei gebraucht werden. Man erhält sie aus der Säure in üblicher Weise durch Behandlung mit den Alkoholen in Gegenwart von Schwefelsäure: Methylester (Kp_{70} 172,1°; D_0^0 0,898), Äthylester (Kp_{760} 187,1°; D_0^0 0 8861), Heptylester (Kp_{760} 274,6°; D_{15}^{15} 0,86522) u. a. m. *G. Cohn.*

Heroïn (*I. G.*), Diacetylmorphin hydrochloricum. Darstellung durch Acetylieren von Morphin. Weißes Krystallpulver von bitterem Geschmack, leicht löslich in Wasser. Anwendung als Morphinersatz, bei Hustenreiz; auch als Anaphrodisiacum empfohlen. *Dohrn.*

Hessischechtschwarz (*I. G.*) ist ein substantiver Farbstoff für Baumwolle, sowohl in direkter Färbung als auch mit 2-Naphthol oder m-Toluylendiamin entwickelt.

Hessischpurpur N ist gleich Direktpurpur N (Bd. **III**, 702).

Hetralin (ZIMMERMANN & CO., Hamburg) ist Resorcin-Hexamethylentetramin. Darstellung durch Mischen wässeriger Lösungen der Komponenten. Krystalle, farblos bis schwach rötlich, von süßlichem Geschmack und kreosotähnlichem Geruch, löslich in Wasser. Anwendung bei Erkrankung der Harnwege. Tabletten zu 0,5 *g*. *Dohrn.*

HEUSLER-Bronze. HEUSLERsche Legierungen. Nach Feststellung von HEUSLER bildet Mangan stark magnetische Legierungen, wenn dem Metall oder einer Mangan-Kupfer-Legierung eines der folgenden Metalle zugesetzt wird: Aluminium, Zinn, Arsen, Antimon, Wismut, Bor (*D. R. P.* 144 584). Auf Grund ihrer Festigkeitseigenschaften sollen sich die Mangan-Aluminium-Kupfer-Legierungen auch zu Stopfbüchsen u. s. w. eignen, die hohen Temperaturen ausgesetzt sind. *E. H. Schulz.*

Hevitan (SAROTTI A. G., Berlin-Tempelhof) ist ein Hefepräparat mit Vitamin B. *Dohrn.*

Hexal (*Riedel*), saures sulfosalicylsaures Hexamethylentetramin. Darstellung nach *D. R. P.* 240 612, indem man 2 Tl. Sulfosalicylsäure in alkalischer Lösung mit 1 Tl. Hexamethylentetramin zusammenbringt. Weiße, in Wasser lösliche Krystallmasse von saurem Geschmack. Anwendung als Blasenantisepticum, Tabletten zu 0,5 *g*. Das sekundäre Salz ist als Neo-Hexal im Handel. *Dohrn.*

Hexamethylentetramin, Urotropin, Hexamethylenamin, Hexamin, Formin, Aminoform, $C_6H_{12}N_4$, entdeckt von A. BUTLEROW (*A.* **115**, 322 [1860]) bei der Einwirkung von Ammoniak auf Polyoxymethylen, entspricht wahrscheinlich einer

```
CH2 ——— N ——— CH2
 |      |       |
 |     CH2      |
 |      |       |
N - CH2—N—CH2 — N
 |      |       |
 ——————CH2——————
        I
```

```
       N——CH2——N
      /  \    /  \
  H2C    CH2 H2C   CH2
      \   /     \ /
       N——CH2——N
          II
```

der angegebenen Strukturformeln (I: P. DUDEN und M. SCHARFF, *A.* **288**, 218 [1895]; vgl. R. PUMMERER und J. HOFMANN, *B.* **56**, 1255 [1923]; II: VAN'T HOFF; vgl. M. DELÉPINE, *Ann. Chim.* [7] **15**, 523 [1898]). Es krystallisiert aus Alkohol in farblosen, glänzenden, Rhombendodekaedern. Elementarkörper: H. MARK, K. WEISSENBERG und H. W. GONELL, *Ztschr. Elektrochem.* **29**, 364 [1923]. Geschmack süßlich, später bitter. Sublimiert im Vakuum fast unzersetzt. Löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung zu einem Hexahydrat (rasch verwitternde Prismen), das dann unter Wärmeaufnahme in Lösung geht. In warmem Wasser weniger als in kaltem löslich. Bei 12° lösen 100 *g* Wasser 81,30 *g* Hexamethylentetramin, 100 *g* Chloroform 8,09 *g*, 100 *g* absoluter Alkohol 3,22 *g*. Löslich in 7 Tl. heißem und 14 Tl. kaltem gewöhnlichem Alkohol (DELÉPINE, *Bull. Soc. chim. France* [3] **13**, 353 [1895]), fast unlöslich in Äther (vgl. UTZ, *Apoth. Ztg.* **59**, 832 [1919]).

H. (Hexamethylentetramin) wird beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Ammoniak und Formaldehyd gespalten; daneben bildet sich etwas Methylamin. Die Reduktion mit Zink in saurer Lösung liefert neben Ammoniak Methylamin und Trimethylamin (TRILLAT und FAYOLLAT, *Bull.*

Soc. chim. France [3] **11**, 23 [1894]; DELÉPINE, ebenda [3] **13**, 135 [1895]). Die elektrochemische Reduktion in saurer Lösung gibt Methylamin, Di- und Trimethylamin (P. KNUDSEN, *B.* **42**, 3998 [1909]; *D. R. P.* 143 197; *M. L. B., D R P.* 148 054). Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf H. erhält man Dinitrosopentamethylentetramin, $C_5H_{10}O_2N_6$, und Trimethylentrinitrosamin (P. GRIESS und G. HARROW, *B.* **21**, 2737 [1888]; FR. MAYER, *B.* **21**, 2883 [1888]; P. DUDEN und M. SCHARFF, *A.* **288**, 223 [1895]). Einwirkung von Zinkstaub und Schwefeldioxyd auf H. s. K. SÜNDER, *D. R. P.* 228 206 [1908].

H. ist durch ungemeine Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. Es bildet eine Fülle von Salzen: Chlorhydrat, $C_6H_{12}N_4+HCl$: Nadeln; *Schmelzp.* 188 ·189°; Dinitrat: $C_6H_{12}N_4+2HNO_3$ (ZENTRALSTELLE F. WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE UNTERSUCHUNGEN, Neubabelsberg, *D. R. P.* 298 412 [1916]; Perchlorat, $C_6H_{12}N_4+HClO_4$; *Schmelzp.* 158° (*Riedel, D. R. P.* 292 284 [1915]). Es addiert 2 und 4 *At.-Gew.* Halogen und gibt Verbindungen mit Metallsalzen und komplexen Säuren. Es liefert Additionsprodukte mit Phenolen (H. MOSCHATOS und B. TOLLENS, *A.* **272**, 280 [1893]; M. HARVEY und L. H. BAEKELAND, *Journ. Ind. engin. Chem.* **13**, 135 [1921]). Als tertiäre Base vereinigt es sich mit Halogenalkylen und analog gebauten Substanzen.

Darstellung. H. wird durch Einwirkung von Ammoniak auf Formaldehyd dargestellt: $6\,CH_2O+4\,NH_3=C_6H_{12}N_4+6\,H_2O$. Das verwendete Ammoniak muß frei von Pyridinbasen sein. Es wird Bomben entnommen und sukzessive in 4 Kessel geleitet, die mit Rührern ausgestattet sind und je 450 *kg* 30%ige Formaldehydlösung (reines Handelspropukt, nicht mehr als 1—2% Methylalkohol enthaltend) fassen. Die Reaktionsgefäße werden mit kaltem Wasser gekühlt, so daß die Innentemperatur auf 20 bis höchstens 22° gehalten werden kann. Pro 1^h können so etwa 3 *kg* Ammoniak absorbiert werden. Theoretisch sind auf 1800 *kg* 30%iger Formaldehydlösung 204 *kg* Ammoniak erforderlich. Es ist aber vorteilhaft, etwa 6 *kg* Ammoniak mehr einzuleiten. Wenn schließlich die Reaktion gegen Phenolphthalein stark alkalisch geworden ist, läßt man die Lösung in 4 unterhalb der Absorptionskessel stehende Gefäße fließen, wo sie 24^h in Ruhe bleibt. Dann wird die gesamte Flüssigkeit auf 2 Vakuumapparate verteilt. Während man evakuiert, läßt man etwa 7 cm^3 wässriges Ammoniak pro 1′ zufließen. Sobald ein Vakuum von 40—20 *mm* erreicht ist, erwärmt man unter fortgesetztem Rühren auf etwa 30°. Nach der 11ten Stunde scheidet sich das H. als Krystallmehl ab. In 12—24^h ist der Prozeß beendet. Nach Abstellung des Vakuums und des Rührwerks läßt man die noch warme Mischung direkt in die Zentrifuge fließen und trocknet die abgeschleuderten Krystalle 24^h bei 30°. Die Ware entspricht den Anforderungen der Deutschen Pharmakopöe. Die Mutterlauge wird einem neuen Ansatz zugegeben oder weiter wie oben im Vakuum eingedampft. In diesem Falle resultiert ein weniger reines Produkt. Zur Reinigung löst man 300 *kg* desselben in 400 *l* destilliertem Wasser, filtriert und dampft im Vakuum ein, indem man stetig 10—12 cm^3 wässeriges Ammoniak pro 1′ zufließen läßt. Man zentrifugiert, sobald 300 *l* Wasser abdestilliert sind. Weitere Laugen werden aus mehreren Chargen vereinigt, völlig zur Trockne eingedampft und das Produkt umkrystallisiert. Die Gesamtausbeute beträgt 96% d. Th. Es sei noch bemerkt, daß man zu starkes Schäumen beim Eindampfen durch Zusatz von etwas Fett beheben kann. Die Temperaturerniedrigung beim Ablassen des flüssigen Ammoniaks kann zur Erzeugung von Eis ausgenutzt werden. Die Anlagen werden z. B. von der Firma Dr. C. O. GASSNER, Berlin, die Interessengemeinschaft mit FRIEDR. HECKMANN, Berlin-Breslau, hat, geliefert (*Chem. Trade Journ.* **76**, 325 [1925]; F. CHEMNITIUS, *Chem-Ztg.* **1928**, 735).

Einen Teil der Verdampfungsarbeit kann man sich sparen, wenn man durch Einleiten eines starken Überschusses von Ammoniak H. zum Auskrystallisieren bringt, die Mutterlauge mit Formaldehyd versetzt, dann erst abdampft und erneut durch Einleiten von Ammoniak H. ausfallen läßt (S. KARPEN & BROS., Chicago, *A. P.* 1 566 820 [1924]). Hingewiesen sei auf das *A. P.* 1 423 753 [1920] der letztgenannten Firma. Sie erzeugt durch Oxydation von Äthylen mit Ozon und Wasserdampf Formaldehyd in einer Ausbeute von 70% (15% Ameisensäure) und verarbeitet ihn dann auf H., ein z. Z. sicher unökonomisches Verfahren.

Andere Darstellungsverfahren sind augenblicklich nicht in Betrieb. Doch wird vielleicht einmal die Darstellung von H. aus Methylenchlorid und Ammoniak Bedeutung erlangen. Diese Substanzen reagieren bei 100° im Druckgefäß recht glatt miteinander, so daß man eine Ausbeute von 90—100% des umgesetzten Methylenchlorids erzielen kann. Die Bildung von Salmiak bei der Reaktion kann man durch Zusatz von Soda u. s. w. von vornherein verhindern. Doch macht es ev. auch keine Schwierigkeiten, den Salmiak vom H. zu trennen, entweder durch fraktionierte Krystallisation oder durch Extraktion des trockenen Reaktionsprodukts mit Chloroform oder Tetra-

chlorkohlenstoff, in denen sich Salmiak nicht löst (HOLZVERKOHLUNGSINDUSTRIE-AKT.-GES., Konstanz, *E. P.* 159 602 [1923]; *Ö. P.* 96 290 [1922]; S. KARPEN & BROS., Chicago., *A. P.* 1 499 001 [1922]; 1 499 002 [1924]; 1 566 821 [1924]; 1 566 822 [1924]; 1 630 782 [1926]; *D. R. P.* 477 051 [1924]; *F. P.* 578 095 [1924]; 633 262 [1927]; *E. P.* 234 192 [1924]; *Can. P.* 242 857 [1924]; 242 858 [1924]).

Aussichtslos erscheint ein Verfahren von H. PLAUSON (PLAUSONS FORSCHUNGSINSTITUT G. M. B. H., Hamburg; A. VIELLE). Er leitet Methan mit Luft und Ammoniak zusammen in berechneten Mengen durch ein mit Katalysatoren (Kupfer, Silber, Nickelstahl u. s. w.) beschicktes Metallrohr, um so die Bildung von Formaldehyd und H. in einer Operation zu vereinigen (*D. R. P.* 357 742 [1919]; *E. P.* 156 136 [1920]; *F. P.* 532 907 [1921]; *A. P.* 1 408 826 [1921]; *Can. P.* 227 884 [1921]; *Schw. P.* 95 842 [1921]; *Schwed. P.* 53 524 [1921]; *Ö. P.* 92 307 [1921]).

Die technische Darstellung von salzsaurem H. durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut alkoholische oder Chloroform-Lösung von H. beschreibt die PELLURIN-GES. M. B. H., Köln a. Rh., im *D. R. P.* 445 646 [1023].

Verwendung. Die Verwendung des H. und seiner Verbindungen ist äußerst umfangreich.

1. H. ist mit Zinkoxyd als Aktivator zusammen ein hervorragender Vulkanisationsbeschleuniger, der gleichzeitig auch die Qualität des Kautschuks erheblich verbessert. 1% H. wirkt so stark wie $2^1/_2$% Thiocarbanilid. *Bayer* brachten H. unter dem Namen Vulkazit H als Vulkanisationsbeschleuniger auf den Markt. Im Jahre 1925 stellten die Vereinigten Staaten 1 658 000 *ℓℓ* H. für Vulkanisation her (*Chemische Ind.* **49**, 1051 [1926]).

Literatur: D. F. CRANOR, India Rubber Journ. 58, 1199 [1919]; C. W. BEDFORD und W. SCOTT, ebenda **59**, 257 [1919]; A. DUBOSC, Caoutchouc et Guttapercha **16**, 9859 [1919]; THE NAUGATUCK CHEMICAL COMP., Naugatuck, *A. P.* 1 559 393 [1920]; H. A. ENDRES, Caoutchouc et Guttapercha **18**, 11089 [1921]; G. ST. WHITBY und O. J. WALKER, *Journ. Ind. engin. Chem.* **13**, 816 [1921]; C.-S. WILLIAMS, Caoutchouc et Guttapercha **19**, 11176 [1922]; ANONYMUS, *Gummi-Ztg.* **37**, 440 [1923]; H. A. DEPEW, *Ind. engin. Chem.* **15**, 512 [1923]; V. LEFEBURE, India Rubber Journ. **66**, 927 [1923]; THE GOODYEAR TIRE AND RUBBER CO., *Can. P.* 259 405 [1924]; TH. W. MILLER, *A. P.* 1 551 042 [1924]; ANONYMUS, India Rubber Journ. **71**, 103 [1926]; I. P. TRICKLEY und G. J. LEUCK, *Ind. engin. Chem.* **18**, 812 [1926].

Auch Dinitrosopentamethylentetramin (aus Hexamethylentetraminnitrat mit Salpetersäure gewonnen; *Schmelzp.* 103°) wirkt mit Schwefelkohlenstoff zusammen vulkanisationsbeschleunigend (A. DUBOSC, Caoutchouc et Guttapercha **16**, 9856 [1919]), desgleichen das aus H. mit Äthylhalogenid erhaltene Triäthyltrimethylentriamin (NAUGATUCK CHEMICAL COMP., *A. P.* 1 471 213 [1922]; *E. P.* 207 499 [1923]; *F. P.* 569 573 [1923]).

Interessant ist, daß H. auch devulkanisierend wirken kann (A. DUBOSC, Caoutchouc et Guttapercha **15**, 9568 [1918]; **16**, 9859 [1919]; Rev. gén. Caoutchouc **6**, No. 47 [1928]).

2. Darstellung von Kunstharzen. Urotropin wird bei der Fabrikation von Kunstharzen gebraucht, u. zw. sowohl der aus Formaldehyd und anderen Aldehyden und Ketonen mit Phenolen erhaltenen wie auch aller möglichen sonstwie hergestellten Produkte. Insbesondere wird es auch zum Härten dieser Harze benutzt. Verwendet man Ammoniak zur Kondensation von Formaldehyd mit Phenolen, so ist H. stets Zwischenprodukt der Reaktion.

Literatur: J. W. AYLSWORTH, *D. R. P.* 258 250 [1911]; 307 892 [1911]; B. B. GOLDSMITH, *A. P.* 1 375 959 [1917]; *M. L. B., D. R. P.* 339 495 [1919]; VICKERS LTD., Westminster. THE IOCO RUBBER AND WATERPROOFING CO., LTD., W. H. NUTTALL, *E. P.* 160 258 [1919]; BAKELITE CORP., New York, *A. P.* 1 442 420 [1919]; *M. L. B., D. R. P.* 386 733 [1920]; E. E. NOVOTNY, *A. P.* 1 398 146 [1920]; DIAMOND STATE FIBRE COMP., Elsmore, *A. P.* 1 448 556 [1920]; W. O. SNELLING, *A. P.* 1 462 771 [1920]; K. KULAS und K. PAULING, *E. P.* 159 494 [1920]; BAKELITE GES. M. B. H., Berlin, und R. HESSEN, *E. P.* 159 461 [1921]; J. ST. STOKES (E. E. NOVOTNY und D. S. KENDALL), *A. P.* 1 705 493 [1921]; CANADIAN ELECTRO PRODUCTS CO., LTD., Montreal (H. W. MATHESON, J. A. NIEUWLAND), *A. P.* 1 707 941 [1921]; 1 707 940 [1922]; J. A. NIEUWLAND, *E. P.* 183 830 [1922]; C. ELLIS, *A. P.* 1 571 447 [1922]; J. ST. STOKES, *Can. P.* 249 166 [1922]; A. FISCHER, *A. P.* 1 577 064 [1922]; BRITISH THOMSON HOUSTON CO., LTD., London, und GENERAL ELECTRIC COMP., Schenectady, *E. P.* 202 404 [1922]; CANADIAN ELECTRO PRODUCTS COMP., LTD., Montreal, *Can. P.* 239 863 [1922]; 250 294 [1922]; *E. P.* 227 216, 232 277 [1923]; C. KULAS und C. PAULING, *D. R. P.* 431 619 [1922]; *Can. P.* 240 145 [1923]; *Schw. P.* 106 557 [1923]; J. ST. STOKES (E. E. NOVOTNY, CH. J. ROMIEUX); *A. P.* 1 705 494 [1923]; BAKELITE CORP., New York, *A. P.* 1 590 079 [1923]; 1 699 727 [1923]; C. ELLIS, *A. P.* 1 500 303 [1923]; THE ELLIS FOSTER COMP., New Jersey, *A. P.* 1 579 195 [1924]; 1 557 521 [1925]; S. KARPEN & BROS., Chigago, *A. P.* 1 566 823 [1924]; J. V. MEIGS, *A. P.* 1 593 342 [1925]; A. REGAL, *A. P.* 1 584 473 [1925]; L. H. BAEKELAND und H. L. BENDER, *Ind. engin. Chem.* **17**, 225 [1925]; BAKELITE CORP., *E. P.* 276 417 [1926]; *A. P.* 1 717 614 [1927]; SCHIEFERWERKE AUSDAUER AKT.-GES., Probstzella, *E. P.* 286 731 [1928]; *F. P.* 650 442 [1928]; T. SHONO, Journ. Soc. chem. Ind. Japan, Spl. **31**, 29B–30B; **32**, 212; *Chem. Ztrlb.* **1928**, II, 879; **1929**, II, 1543; *Ciba, E. P.* 302 737 [1929].

3. Verwendung in der Medizin. Hexamethylentetramin wurde 1894 von NICOLAIER unter dem Namen Urotropin in die Therapie eingeführt und ist seitdem

ein wichtiges Heilmittel geworden. Hauptanwendung zur Behandlung bakterieller Erkrankungen der Harnwege. Auch wird H. als harnsäurelösendes Mittel benutzt.

Man hat H., um seine desinfizierende Wirkung zu steigern und zu modifizieren, mit zahlreichen anderen Heilmitteln kombiniert, indem man von seiner Eigenschaft, Halogene, Phenole u. s. w. zu addieren und mit vielen Metallsalzen u. s. w. Doppelsalze zu bilden, Gebrauch machte. Eine ganze Reihe solcher Präparate sind in die Therapie eingeführt worden. Keines aber hat auch nur annähernd die Bedeutung der Muttersubstanz erlangt.

4. Sonstige Verwendungsarten. H. ist Konservierungsmittel für Lebensmittel, z. B. für Kaviar viel gebraucht. Animalin-Spezial für Fischkonserven enthält 25% H., 2% Citronensäure, 73% Natriumbenzoat (H. BECKER, *Konserven-Ind.* **15**, 298; *Chem. Ztrlbl.* **1928**, II, 196. Anwendung von H. zum Haltbarmachen von Fermentpräparaten s. S. FRÄNKEL, *D. R. P.* 296135 [1914]. H., von R. WILLSTÄTTER empfohlen, ist ein Bestandteil von Gasmaskenfüllungen, zur Absorption von Phosgen, Perstoff u. s. w. (Bd. **III**, 353, 360).

H. ist brennbar. In Form von Pulver, Würfeln, Tabletten ist es ein Ersatz von Brennspiritus und Hartspiritus; auch zum Tränken von Dochten geeignet (W. HÄNIG, *D. R. P.* 325711 [1919]). Es wird dem Glühstoff für Heizöfchen zugesetzt. Es dient zur Fabrikation pyrotechnischer Massen, die ohne Geräusch und starke Rauchentwicklung verbrennen (A. BROCK, C. T. BROCK & CO., *E. P.* 152529 [1919]), und zur Herstellung von Zündmischungen, die noch Natriumsuperoxyd, Paraffin u. a. m. enthalten (W. T. SCHEELE [GOVERNMENT OF THE UNITED STATES], *A. P.* 1382804, 1382805, 1382806, 1382807 [1919]). Das Dinitrat des H. (H. MOSCHATOS und B. TOLLENS, *A.* 272, 273 [1893]) soll in der Sprengstoffindustrie Verwendung finden (M. EBLE, *D. R. P.* 479226 [1927]). Durch Eintragen von Hexamethylentetraminnitrat in kalte rauchende Salpetersäure erhält man die Verbindung $C_3H_6O_6N_6$, d. i. Trimethylentrinitramin

$$O_2N \cdot N \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2 \cdot N(NO_2) \diagdown}{\diagdown CH_2 \cdot N(NO_2) \diagup} CH_2$$

(G. H. HENNING, *D. R. P.* 104280 [1898]; E. v. HERZ, *A. P.* 1402693 [1920]); *Schw. P.* 88759 [1920]; G. C. HALE, *Journ. Amer. chem. Soc.* 47, 2754 [1925]) (Krystalle; *Schmelzp.* 202°; Explosionsp. 290°). Sie soll Sprengstoffen zugesetzt werden (ZENTRALSTELLE FÜR WISSENSCHAFT-TECHN. UNTERSUCHUNGEN, *D. R. P.* 298539 [1916]; 299028 [1916]). Bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf H. in Gegenwart von Citronensäure erhält man in guter Ausbeute die Verbindung $C_6H_{12}O_6N_2$, Hexamethylentriperoxyddiamin

$$\left[\begin{matrix} O \cdot CH_2 \diagdown \\ | \\ O \cdot CH_2 \diagup \end{matrix} N \cdot CH_2 \cdot O - \right]_2$$

(C. v. GIRSEWALD, *D. R. P.* 263459 [1912]; *B.* 45, 2574 [1912]; derselbe und H. SIEGENS, *B.* 54, 490492 [1921]; A. LEULIER, Journ. Pharm. Chim. [7] 15, 222 [1917]), gleichfalls für Sprenstoffzwecke in Aussicht genommen.

H. findet Verwendung zum Konservieren von Motorschmierölen (*I. G.*, *F. P.* 636332), bei Herstellung von Vervielfältigungstinte (HURWITZ & CO., *E. P.* 264712 [1926]), bei Behandlung der tierischen Faser mit alkalischen Flüssigkeiten mit Bisulfit zusammen, um die Faser zu schonen (*Agfa*, *D. R. P.* 387594 [1912]), bei der Chromgerbung (*I. G.*, *D. R. P.* 466108 [1926]), bei Herstellung von Gerbstoffen (aus β-Naphthol mit Schwefelwasserstoff-H.; dann sulfurieren) (W. MÖLLER, *E. P.* 194815 [1921]; *F. P.* 545074 [1921]). Beim Erhitzen von salzsaurem H. entsteht Blausäure (Schädlingsbekämpfung) (CHEM. FABR. DR. HUGO STOLTZENBERG, *D. R. P.* 420729 [1924]).

H. kann zur Darstellung von Glykokoll Verwendung finden (V. ANGER, *Bull. Soc. chim. France* [3] 21, 6 [1899]. Die Additionsprodukte von H. mit Alkylhaloiden, Benzylchlorid u. s. w. spalten beim Erwärmen in wässerig-alkoholischer Lösung recht glatt Aldehyde ab. So erhält man z. B. Acetaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd (vgl. Bd. II, 207). Mit [α-Chloräthyl]-benzol entsteht analog Acetophenon (M. SOMMELET, *Compt. rend. Acad. Sciences* 157, 582 [1913]); FABRIQUE DE PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE DE LAIRE, Issy, *D. R. P.* 268786). Erhitzt man Hexamethylentetraminbenzylchlorid mit Ameisensäure, so resultiert Dimethylbenzylamin (M. SOMMELET und J GUIOTH, *Compt. rend. Acad. Sciences* 174, 687 [1922]).

H. eignet sich zum mikroskopischen Nachweis zahlreicher Metalle, mit denen es charakteristische Salze liefert (R. VIVARIO und M. WAGENAAR, Pharm. Weekblad 54, 157 [1917]; M. G. DENIGÈS, *Chem. Ztrlbl.* **1919**, IV, 894; A. MARTINI, Mikrochemie 6, 28 [1928]; I. KORENMAN, *Pharmaz. Zentralhalle* 70, 1 [1929]), zur quantitativen Trennung von Eisen und Mangan (Zink, Nickel, Kobalt) (C. KOLLO, Buletinul Soc. de Chim. diu România 2, 89 [1920]; *Chem. Ztrlbl.* **1921**, II, 1042; P. RAY und A. K. CHATTOPADUNA, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* 169, 99 [1928]), zur Trennung von Aluminium und Calcium (C. KOLLO, Buletinul Soc. de Chim. diu România 6, 111 [1924]; *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 1639). Schnellbestimmung von Eiweiß im Harn mit Sulfosalicylsäure unter Verwendung von „Formazin“ (Reaktionsprodukt von H. mit Hydrazinsulfat) s. F. B. KINGSBURY, CH. P. CLARK, G. WILLIAMS und A. L. POST, *Chem. Ztrlbl.* **1926**, II, 1776.

Analytisches. Prüfung auf Reinheit s. *D. A. B.* 6; A. WÖHLK, *Ztschr. analyt. Chem.* 44, 765 [1905]; L. ROSENTHALER, *Apoth. Ztg.* 43, 653 [1918].

Zum Nachweis eignen sich das Di- und Tetrabromadditionsprodukt, gelbrote Niederschläge, die noch in ganz verdünnter Lösung entstehen. Mit Natriumhypobromitlösung und Salzsäure erhält man einen gelben Niederschlag (P. CARLES, Journ. Pharm. Chim. [7] 13, 279 [1915]). Mikrochemischer Nachweis mit Jod-Kalium-Lösung als Tetrajodhexamethylentetramin: VAN ZIJP, Pharm. Weekblad 55, 45 [1918]. H. gibt noch in 1‰iger Lösung mit gesättigter Magnesiumsulfatlösung und frischer, gesättigter Kaliumferricyanidlösung einen gelben, schuppigen Niederschlag der Verbindung $MgKFe(CN)_6 + 2\,C_6H_{12}N_4 + 12\,H_2O$ (F. CALZOLARI, Ber. ges. Physiologie 27, 226 [1924]). Reaktionen zum Nachweis s. auch ROMIJN, *Ztschr. analyt. Chem.* 36, 44 [1902]; LABAT, Journ. Pharm. Chim. [6] 29, 433 [1909]. Beim Erhitzen mit Salicylsäure und *konz.* Schwefelsäure entsteht eine carminrote Färbung (P. CARLES). Mit Dimethyldihydroresorcin gibt H. in wässeriger Lösung erst beim Kochen einen Niederschlag von Methylenbisdimethyldihydroresorcin, während Formaldehyd schon in der Kälte sofort reagiert (M. V. TONESCU, *Bull. Soc. chim. France* [4] 43, 677 [1928]).

Die quantitative Bestimmung kann auf Grund der Bestimmung von Formaldehyd wie von Ammoniak erfolgen, die bei der Spaltung mit Säuren entstehen (D. MAROTTA und F. DI STEFANO, *Annali Chim. appl.* 16, 201 [1916]; vgl. W. STÜWE, *Arch. Pharmaz.* 252, 433 (1914]; W. O. EMERY und C. D. WRIGHT, *Journ. Ind. engin. Chem* 10, 605 [1918]; R. J. COLLINS und P. J. HANZLIK, Journ. Biol. Chem 25, 231 [1916]; J. RAE, Pharmaceutical Journ. 120, 71; *Chem. Ztrlbl.* 1928, I, 1562).

Bestimmung als Pikrat s. C. KOLLO und B. N. ANGELESCU, Buletinul Soc. de Chim. diu România 8, 17; *Chem. Ztrlbl.* 1927, II, 302.

Bestimmung neben Ammonsalzen: E. OLIVERI-MANDALA und G. RICCARDI, *Annali Chim. appl.* 17, 487 [1927]. *G. Cohn.*

Hexeton (*I. G.*), 1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexen-(6)-on-(5), m-Menthen-(6)-on-(5), ist ein mentholartig riechendes Öl. *Kp* 244°; Kp_{15} 124°. Mischbar mit organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Ölen, sehr wenig löslich in Wasser, wird Hexeton von Natriumsalicylatlösung leicht aufgenommen (*Bayer, D. R. P.* 386 486 [1922]). Die Lösung ist sterilisierbar, reizlos, intramuskulär und intravenös zu verwenden.

$CH(CH_3)_2$ — CH — H_2C / CH_2 — OC / C—CH_3 — CH

Zur Darstellung trägt man im Laufe von 48h 5 *g* Diäthylamin in ein unter −10° abgekühltes Gemisch von 100 *g* Acetessigester und 28 *g* Isobutyraldehyd ein und läßt dann die Mischung 48 h bei 0° stehen. Der entstandene Isobutylidenbisacetessigester, vielleicht nach P. RABE und F. ELZE, *A.* 323, 95 [1902], als 1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexanol-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2,4)-diäthylester aufzufassen (Krystalle vom *Schmelzp.* 117°), wird mit 10 Tl. 20%iger Kalilauge gekocht (E. KNOEVENAGEL, *A.* 288, 323, 329 [1895].

Hexeton wirkt ähnlich dem Campher anregend auf den Herzmuskel und das Respirationszentrum. Man verabreicht etwa 0,01 *g* intravenös, 0,2 *g* intramuskulär, meist in einer 25%igen wässerigen Lösung von Natriumsalicylat. *G. Cohn.*

Hexophan (*I. G.*), Oxyphenylchinolincarbonsäure, nach *D. R. P.* 293 467 durch Kondensation von Anilin, Brenztraubensäure und p-Aldehydosalicylsäure oder von Isatinsäure mit Acetosalicylsäure. Gelbes, geruchloses Pulver, in Wasser, Alkohol und Äther schwer löslich. Anwendung wie Atophan, ohne Vorzüge vor diesem als Antiarthriticum. Tabletten zu 1 *g*. *Dohrn.*

CO_2H — N — OH — CO_2H

Hexylalkohole. Von einer gewissen technischen Bedeutung sind nur der sekundäre Alkohol sowie die höher siedenden Produkte, die bei der Methanolsynthese aus *CO* als Nebenprodukte entstehen.

a) Prim. n-Hexylalkohol, Hexanol-(1), $CH_3[CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$, ist eine farblose, starkriechende Flüssigkeit. Ep −51,6°; Kp_{760} 158,2 ± 0,2; D^{20}_{0} 0,8204; n^{20}_{D} 1,41326. Findet sich, an Essigsäure und Buttersäure gebunden, im Öl der Samen von Heracleum giganteum, mit Essigsäure verestert im Öl der Früchte von Heracleum spondylium, frei im sog. Gelböl, das bei Erzeugung des normalen Gärungsbutylalkohols gebildet wird (C. S. MARVEL und A. E. BRODERICK, *Journ. Amer. chem. Soc.* 47, 3045 [1925]). Man erhält Hexylalkohol durch Reduktion von Capronsäureäthylester mit Natrium und Alkohol (L. HENRY, *Chem. Ztrlbl.* 1905, II, 214; *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 24, 353 [1905]; E. E. BLAISE und A. LUTTRINGER, *Bull. Soc. chim. France* [3] 33, 826 [1905]; L. BOUVEAULT und G. BLANC, *D. R. P.* 164 294 [1903]. Verwendung. Durch Kondensation von Hexylalkohol mit Resorcin erhält man 4-n-Hexylresorcin (H. HIRZEL, *Schw. P.* 122 464 [1925]). Bei der Kondensation mit Naphthalin-β-sulfosäure mittels *konz.* Schwefelsäure entsteht eine Hexylnaphthalinsulfosäure, deren Alkalisalze durch gutes Netzvermögen ausgezeichnet sind (*I. G, E. P.* 246 817 [1926]).

b) Sek. n-Hexylalkohol, Hexanol-(2), $CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Flüssigkeit Kp_{760} 139−140°; D^{20}_{4} 0,8215; n^{20}_{D} 1,4193. Die Verbindung entsteht aus Methyl-n-butylketon durch Reduktion

mit Natrium oder Natriumamalgam (G. PONZIO, *Gazz. Chim. Ital.* **31**, I, 404 [1901]; R. H. PICKARD und J. KENYON, *Journ. chem. Soc. London*, **99**, 58 [1911]) oder mit Wasserstoff und Nickel (P. SABATIER und J. B. SENDERENS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **137**, 302 [1903]), aus Acetaldehyd und n-Butylmagnesiumbromid (R. VERNIMMEN, *Bull. Soc. chim. Belg.* **33**, 96 [1924]), aus Hexen-(1) mit 85%iger Schwefelsäure bei 15° (B. T. BROOKS und I. HUMPHREY, *Journ. Amer. chem. Soc.* **40**, 834 [1918]). Dem Hexen entstammt auch der Hexylalkohol, der durch Behandlung von Petroleumcrackgasen mit Schwefelsäure (neben Isopropylalkohol, sek-Butylalkohol, Amylalkohol) gebildet wird (*Chem.-Ztg.* **50**, 831 [1926]; *Chemische Ind.* **50**, 1117 [1927]). Er ist ein gutes Lösungsmittel für viele Harze und Kohlenwasserstoffe, wird aber wohl zum größten Teil in den Essigsäureester übergeführt, der zur Fabrikation von Celluloselacken in den Vereinigten Staaten dient. Die BARNSDALL CORP., Tiverton, Rhode Island, ist z. B. Fabrikantin (vgl. Bd. II, 715). Der Preis für sek.-Butylacetat beträgt etwa 1,95 M. je 1 *l*.

c) Ein Hexylalkohol entsteht neben anderen höheren Alkoholen bei der Behandlung von Kohlenoxyd (dioxyd) mit Wasserstoff unter hohem Druck in Gegenwart von Kontaktmassen, die Oxyde der Alkali- oder Erdalkalimetalle neben anderen Metalloxyden enthalten (G. L. E. PATART, *F. P.* 598 447 [1925]). Konstitution unbekannt. Aus Petroleumhexan kann man durch sukzessive Überführung in Hexylchlorid und Hexylacetat einen Hexylalkohol (vielleicht ein Gemisch; vgl. A. MICHAEL und H. J. TURNER, *B.* **39**, 2153 [1906]) gewinnen (*Kp* 150–152°; D^{17} 0,820) (J. PELOUZE und A. CAHOURS, *Ann. chim.* [4] **1**, 38 [1864]). *G. Cohn.*

Holopon (BYK-GULDENWERKE, Berlin) ist ein Extrakt der Gesamtalkaloide des Opiums in natürlichem Mischungsverhältnis, hergestellt durch Ultrafiltration des salzsauren Opiumauszuges, unter Ausscheidung der Ballaststoffe. Als hellbraune Flüssigkeit und hellbraunes Pulver im Handel. Ampullen und Suppositorien. *Dohrn.*

Holz ist eine im Pflanzenreich sehr verbreitete Gerüstsubstanz, welche der Hauptmenge nach aus der Cellulose (Bd. III, 144) besteht, die durch gewisse andere Stoffe, die verholzende Materie, mehr oder weniger inkrustiert oder mit diesen chemisch verbunden ist. Charakteristisch für diese verholzende Materie sind gewisse Farbreaktionen: Die Rotfärbung der Holzsubstanz mit dem Phloroglucin-Salzsäure-Gemisch, die Gelbfärbung mit Anilinsulfatlösung. Wenn diese Reaktionen in seltenen Fällen versagen, kann man aus der Aufnahme erheblicher Mengen Chlorgas auf die Anwesenheit der verholzenden Materie schließen.

Holz als Membran. Die obenerwähnte Cellulose hat fast stets faserigen Bau. Es gibt eine große Zahl von faserigen Cellulosen im Pflanzenreich, welche mehr oder weniger stark durch verholzende Materie inkrustiert sind. Unter den verholzten Rohfaserstoffen sind die eigentlichen Hölzer im allgemeinen, im Gegensatz zu den auch verholzten Gräsern und Bastfaserpflanzen, starre Gebilde, welche aus einer sehr großen Zahl von Einzelzellen aufgebaut sind, deren Zellwandungen, gewissermaßen verklebt durch eine Mittellamelle, aneinanderstoßen und so mehr oder weniger poröse, jedoch unter Umständen außerordentlich feste Massen ergeben, die, wie bekannt, zu sehr bedeutenden Dimensionen heranwachsen können. Die Zellstruktur, der anatomische Bau, die Morphologie der Hölzer ist von ausschlaggebender Bedeutung auch für das chemische Verhalten; denn bei der Einwirkung der chemischen Agenzien werden diese seltener in Gas- oder Dampfform, meist aber in wässeriger Lösung angewendet, welche zu den einzelnen Holzzellen, die in zuweilen außerordentlich dicken Schichten aufgebaut sind, nur dann gelangen können, wenn die wässerigen Flüssigkeiten die zahlreichen Zellwandungen nacheinander passieren. Dieses Hindurchdringen der Flüssigkeiten, die Diffusion, hängt in seiner Geschwindigkeit ab von der Natur der Stoffe, welche im Wasser gelöst sind, und von dem Aufbau der Zellwand. Man stellt sich diese als aus den NÄGELIschen Mizellen gebaut vor und nimmt an, daß sie eine sehr große Anzahl von Poren, die je nach der Art in ihrer Menge und in ihrer Größe verschieden sein können, besitzen. Die Flüssigkeiten müssen nun eine sehr große Zahl von solchen Zellwänden, den „semipermeablen" Wänden, passieren und die Zellräume, welche bei lufttrockenem Holz eingetrocknetes Protoplasma u. s. w. enthalten, erfüllen, damit allmählich das ganze Holzgebilde von der Flüssigkeit durchdrungen wird. Wie lange dies dauert, kann man daran erkennen, daß man aus Holz Gefäße für wässerige Flüssigkeiten anfertigt, welche nur ganz unbedeutende Mengen von Wasser hindurchtreten lassen.

Will man eine rasche Durchtränkung erreichen, so müssen die diffundierenden Flüssigkeiten nicht senkrecht zur Faserrichtung zugeführt werden, sondern von der Hirnfläche der Holzstücke, den Capillargefäßen folgend. Aber auch hier ist die Durchtränkung langwierig, wenn man nicht durch Druck eine Beschleunigung der Diffusion hervorruft oder durch Zerkleinerung des Holzes dafür sorgt, daß sehr viele Hirnflächen der Flüssigkeit dargeboten werden.

Die Diffusion hängt auch davon ab, ob die Zellmembranen leicht benetzbar sind und nicht etwa infolge eines Gehaltes an Fett oder wachsartigen Stoffen oder besonderer Ausbildung der Oberfläche die wässerigen Flüssigkeiten abstoßen.

Das Holz als Kolloid. Eine weitere Komplikation bezüglich des Verhaltens der Holzmembranen ist dadurch gegeben, daß diese Membranen aus kolloiden Stoffen aufgebaut sind. Die noch näher zu besprechenden Hauptbestandteile des Holzes, die Cellulose, die zuckerartigen Stoffe (Hemicellulosen) und das Lignin, befinden sich alle in kolloidem Zustande, sind als Gele vorhanden. Sie zeigen denn auch die charakteristischen Eigenschaften der Kolloide, ein erhebliches Adsorptionsvermögen, eine Quellbarkeit durch Wasser und durch gewisse Elektrolytkonzentration. Bei anderen Elektrolytkonzentrationen kann eine Wiederschrumpfung der Membranen beobachtet werden. Die kolloiden Stoffe lassen sich durch sog. Dispergierungsmittel entweder in ihrer Gesamtheit oder durch nicht ausschließbare Nebenreaktionen getrennt (hydrolysiert) in kolloide Lösungen überführen

Das Verhalten der Holzsubstanz gegenüber chemischen Agenzien ist demnach nicht nur durch ihre chemische Natur bedingt, sondern auch durch den kolloiden Zustand und den morphologischen Aufbau des Holzgebildes. Sehr häufig überdecken sich die rein chemischen und kolloidchemischen Reaktionen und werden modifiziert durch die Diffusion oder osmotische Phänomene, so daß es häufig schwierig ist, zu erkennen, ob es sich um chemische oder physikalische Vorgänge handelt, was bei einer Schilderung des Verhaltens der Holzsubstanz gegen chemische Agenzien berücksichtigt werden muß.

Verhalten der Holzsubstanz gegenüber chemischen Agenzien.

Holz und Atmosphärilien. Gegenüber den Atmosphärilien, also gegenüber Licht, Luft und Feuchtigkeit, kann die Holzsubstanz sehr verschiedenartig reagieren. In kompakten Massen ist die Holzsubstanz gegenüber dem Licht sehr beständig. In dünnen Schichten unterliegt sie der Wirkung des Lichtes, insbesondere der ultravioletten Strahlen, sehr rasch. Die verhältnismäßig große Festigkeit weicht einer ausserordentlichen Brüchigkeit, wie dies am Verhalten von Zeitungspapier, welches zu 80% aus zerfaserter Holzsubstanz besteht, erkennbar ist. An trockener Luft ist die Holzsubstanz anscheinend unbegrenzt haltbar; bei einigen Holzarten (Eiche, Kiefer) auch bei völliger Durchtränkung mit Wasser, wie einerseits für trockenes Holz ägyptische Gräberfunde, andererseits für völlig durchfeuchtetes Holz prähistorische Pfahlroste in manchen Seen, Knüppeldämme in Mooren und die Pfeiler der Römerbrücken am Rhein beweisen.

Holz und Wasser. Frisches waldfeuchtes „grünes" Holz enthält 40—60% Wasser. Durch Trocknen an der Luft geht der Wassergehalt auf 10—20% zurück. Das lufttrockene Holz hat das *spez. Gew.* 0,5 mit Abweichung nach oben und unten je nach Art, Herkunft und Wachstumsverhältnissen. Lufttrockenes Holz quillt bei Gegenwart von Wasserdampf oder beim Einlegen von Wasser. Die Quellung durch feuchte Luft — eine Kolloidreaktion — geht mit dem Alter des lufttrockenen gelagerten Holzes zurück. Gut ausgetrocknetes Holz „arbeitet", „schwindet" und „reißt" weit weniger als frisches Holz. Bei mäßiger Feuchtigkeit unterliegt das Holz rascher Zersetzung, die schließlich zur völligen Umwandlung in Kohlendioxyd und Wasser führen kann. Bei beschränktem Luft-, Licht- und Wasserzutritt führt die Vermoderung zu den sog. Humusstoffen, nachdem zuvor das Holz rötliche Färbung

angenommen hat und brüchig geworden ist. Bei diesen Prozessen der Vermoderung spielen die holzzerstörenden Pilze die Hauptrolle. Die eben erwähnte Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Wasser bei völliger Durchtränkung verschwindet in dem Maße, wie das Holz zerkleinert wird. Holzmehl wird von Wasser, insbesondere bei Siedehitze, merklich angegriffen. Man kann 10—15% der Holzsubstanz in Lösung bringen. Die Lösung enthält verschiedene Zuckerarten, insbesondere Xylose, Mannose und Galaktose. Es entstehen auch Spuren von Furfurol und Methylalkohol. Beim Kochen mit Wasser werden sehr geringe Mengen Ameisensäure und Essigsäure abgespalten; beim Erhitzen mit Wasser oder Dampf unter Druck vergrößern sich diese Mengen, und die schon erwähnten Zuckerarten und Teilstücke des Lignins gehen in Lösung. Bei hohen Drucken wird auch die Cellulose in Mitleidenschaft gezogen. Beim Dämpfen des Holzes tritt unweigerlich eine Gelb- bis Braunfärbung unter gleichzeitiger Erweichung ein (vgl. Holzstoff).

Holz bei Wärmezufuhr. Die Haltbarkeit des trockenen Holzes findet eine Grenze, wenn gleichzeitig eine Erwärmung auf höhere Temperatur statthat. Das Holz verliert im Vakuum die letzte Spur von Feuchtigkeit bei 125°. Bei dieser Temperatur kann aber bei sehr langdauernder Erhitzung auch schon eine gewisse Zersetzung beobachtet werden, die umso merklicher wird, je länger die Periode der Erhitzung ist. Bei 175° kann schon nach wenigen Stunden die Zersetzung an der Abgabe von Gasen und Dämpfen und an deutlicher Bräunung erkannt werden. Diese Zersetzungserscheinungen steigern sich, bis bei 250° eine stürmische Zersetzung beginnt, die ihre Vollendung allerdings erst bei Temperaturen von 400° und darüber erfährt. Die Dämpfe sind saurer Natur. Die Gase bestehen vorwiegend aus Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Methan u. s. w. (vgl. Holzverkohlung, Bd. VI, 171). Die Zersetzungsreaktion in dem genannten Temperaturintervall verläuft exotherm.

Die Holzsubstanz ist nach dem Gesagten nur bis zu Temperaturen von 125° beständig. Die eben geschilderte Zersetzung tritt nur unter der Voraussetzung ein, daß die Luft ferngehalten wird. Erfährt die Holzsubstanz eine Erhitzung bei Luftzutritt, so entzündet sie sich (etwa bei 275°, je nach Holzart) und verbrennt unter lebhafter Gas- und Flammenentwicklung zu Kohlendioxyd und Wasser, während eine geringe Menge Mineralsubstanz, die Holzasche, zurückbleibt.

Holz und Mineralsäuren. Die Mineralsäuren werden aus verdünnter wässeriger Lösung in der Kälte in geringen Beträgen adsorbiert. Bei Temperaturen oberhalb 35° zeigt der wichtigste Bestandteil der Holzsubstanz, die Cellulose, eine merkliche Veränderung; die verhältnismäßig sehr große Festigkeit nimmt mit zunehmender Temperatur und zunehmender Dauer der Säurebehandlung rasch ab. Bei höherer Temperatur genügen schon Spuren von Säuren, um eine völlige Zermürbung der Holzsubstanz, ein Zerfallen der Holzgebilde herbeizuführen. Aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur kann bei langdauernder, monate- oder jahrelanger Einwirkung die Holzsubstanz ihre Festigkeit verlieren, weil der Cellulosebestandteil, welcher die Festigkeit des Holzkörpers bedingt, eine Zermürbung erfährt.

Durch die Wirkung der verdünnten Säuren wird ein kleiner Anteil der Cellulose in die sog. Hydrocellulose (Bd. III, 155) verwandelt. Daneben entstehen sog. Cellulosedextrine, Zwischenprodukte auf dem Wege von der Cellulose zum Traubenzucker und die Glucose selbst. Mit verdünnten Säuren (1%) kann bei höherer Temperatur, etwa 175°, also unter Druck, eine Verzuckerung von ungefähr 25—30% der vorhandenen Cellulosemenge erreicht werden. Es tritt aber dann ein Gleichgewichtszustand ein, weil der neu gebildete Zucker sofort der Zersetzung anheimfällt. Nach neuen Beobachtungen von H. SCHOLLER (*Belg. P.* 351 363, *Ztschr. angew. Chem.* **1929**, 791) soll durch Perkolation unter Druck bei etwa 170° mittels 0,2%iger Schwefelsäure eine Verzuckerung der Cellulose ohne wesentliche Bildung von Nebenprodukten erfolgen.

Das Verfahren wurde von H. SCHOLLER gemeinsam mit der BRENNEREI UND PRESZHEFEFABRIK TORNESCH G. M. B. H. in Tornesch unter Mitwirkung von O. SCHAAL kleintechnisch entwickelt. Zur Zeit arbeitet eine Batterieanlage mit einem Fassungsraum von 100 *kg* Sägespäne. Die Ausbeuten betragen unter Verwendung von Kiefernholz, bezogen auf Holztrockensubstanz: 45—50% an reduzierendem Zucker bzw. 30—40% an vergärbarem Zucker, 30% Lignin. Die Konzentration der Würze 5%. Es scheint, daß dieses Verzuckerungsverfahren große technische Bedeutung hat.

Die Einwirkung von Säuren unter Druck ruft nach GRAFE unter bestimmten Bedingungen auch Bildung sehr kleiner Mengen von Brenzcatechin, Vanillin und Methylfurfurol hervor, einem Stoffgemenge, das von CZAPEK auch durch Einwirkung von Zinnchlorür erhalten und unter dem Namen Hadromal beschrieben worden ist. Neuere Arbeiten über die Existenz des Hadromals: HOFFMEISTER *B.* **60**, 2062 [1927]; PAULY und FEUERSTEIN *B.* **62**, 297 [1929].

Konzentrierte Säuren wirken je nach ihrer Art und Konzentration spezifisch auf die Holzsubstanz ein. Schwefelsäure von 62% löst den Cellulosebestandteil der Holzsubstanz zu kolloider GUIGNET-Cellulose, während die verholzende bzw. inkrustierende Materie, das Lignin, zurückbleibt und die zuckerartigen Stoffe zu einfachen Zuckern (Hexosen und Pentosen) hydrolysiert werden (C. G. SCHWALBE und W. LANGE, GUIGNET-Cellulose aus Holzzellstoffen und Holz. *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 606 [1926]). Bei Anwendung 72%iger Schwefelsäure entsteht nicht mehr die kolloide GUIGNET-Cellulose, welche aus ihren kolloiden Lösungen ausgesalzen werden kann. Die Hydrolyse schreitet vielmehr fort bis zur Bildung von Glucose. Bei diesem Abbau werden vorübergehend Schwefelsäureester der Cellulose gebildet. Höher *konz.* Schwefelsäure bewirkt eine völlige Verkohlung des Holzes.

Analoge Wirkung zeigt nach WILLSTÄTTER die überkonzentrierte Salzsäure (40 bis 42%ig). Phosphorsäure wirkt ähnlich wie Schwefelsäure. Mit Hilfe der hochkonzentrierten Schwefelsäure und besser noch mit der überkonzentrierten Salzsäure gelingt es, quantitative Verzuckerung des Celluloseanteils im Holz zu erreichen, während die verholzende Materie ungelöst zurückbleibt (vgl. auch die Erzeugung von Alkohol aus Holzabfällen, Bd. **I**, 708ff.). Eine eigenartige Wirkung auf die Holzsubstanz hat die schweflige Säure. Während, wie gesagt, Salzsäure und Schwefelsäure den Celluloseanteil des Holzes angreifen, die Cellulose zu Traubenzucker hydrolysieren, bewirkt schweflige Säure, wenn sie in wässeriger Lösung unter Druck, gegebenenfalls bei Gegenwart von Basen, angewendet wird, eine Auflösung des Lignins, so daß die Cellulose, wenn auch mehr oder weniger durch Hemicellulose verunreinigt, zurückbleibt. — Die schweflige Säure im Gaszustande wird von dem Holz in erheblichen Beträgen (3—5% vom Gewicht) adsorbiert. — Die Wirkung der Salpetersäure und anderer oxydierender Säuren auf die Holzsubstanz wird unter den Oxydationsmitteln besprochen werden.

Holz und Alkalien: Die Alkalien wirken schon in verdünnter wässeriger Lösung auf das Holz ein. Sie greifen vorzugsweise die Hemicellulosen an. Diese auch Holzgummi genannten Stoffe können aus der alkalischen Lösung durch Zusatz von Säure teilweise wieder gefällt werden. Der so erhältliche schleimige Niederschlag besteht der Hauptmenge nach aus Xylan, der Muttersubstanz der Xylose. Bei erhöhter Temperatur und Druck wird die eigentliche verholzende Materie, das Lignin, gelöst, während die Cellulose und gewisse Anteile der Hemicellulosen zurückbleiben, jedoch auch letztere nicht völlig der Auflösung entzogen werden können. Bei Temperaturen von 170—180°, was einem Druck von 8—10 *Atm.* entspricht, ist die Weglösung des Lignins eine vollkommene. Der Ligninanteil wird durch intramolekulare Umlagerung oder Spaltung in Alkalisalze von sog. Ligninsäuren übergeführt, die sich aus den alkalischen Laugen durch Säure teilweise ausfällen lassen und sich voneinander durch Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit in Alkohol unterscheiden. Durch Kohlendioxyd werden aus den alkalischen Lösungen die „Ulminstoffe“ gefällt, während „Ulminsäuren“ in Lösung bleiben. Die geschilderten Reaktionen vollziehen sich in Konzentrationen von 4—6% Ätznatrongehalt. Bei An-

wendung stärkerer Alkalikonzentration findet eine Verquellung des Holzes statt, die sich auch schon bei niederen Konzentrationen von 1—4% in der Kälte bemerkbar macht, indem es sich als recht schwierig erweist, dickere Holzstücke mit Ätznatronlauge völlig zu durchtränken. Nur die obersten Membranschichten des Holzes werden von der Lauge durchdrungen; es sei denn, daß der Angriff von der Hirnfläche aus und bei genügender Zerkleinerung stattfinden kann. Die Wirkung verdünnter Ätzalkalien wird eigenartig verändert, wenn die Holzsubstanz gleichzeitig mechanische Bearbeitung erfährt. Es findet nämlich dann kolloide Lösung der Holzsubstanz statt.

Weit schwächer als Alkali wirken Alkalicarbonate. Die Erdalkalien sind von geringerer Wirkung, werden aber weit stärker adsorbiert als die Ätzalkalien. Die Schwefelalkalien wirken ebenfalls schwächer als die Ätzalkalien. Ihnen gegenüber zeigen die Hemicellulosen eine bemerkenswerte Beständigkeit. Bei Anwendung von Gemischen von Ätznatron und Schwefelnatrium bei der Druckerhitzung zeigt sich eine merkliche Schonung des Celluloseanteils des Holzes (vgl. Holzzellstoffe, Bd. **VI**, 191). Unter den Zersetzungsprodukten treten Methylmercaptane und Methylsulfid, vermutlich aus dem Methylalkohol durch Schwefelung hervorgehend, als charakteristische Substanzen auf. Bei der Alkalischmelze entsteht bei hohen Temperaturen in reichlicher Menge Oxalsäure. Das Ammoniak in wässeriger Lösung bzw. als Gas hat nur bei hohen Drucken und Temperaturen merkliche Einwirkung auf die Holzsubstanz. Bei gewöhnlicher Temperatur werden Harz- und Fettbestandteile des Holzes, nicht aber die Holzsubstanz gelöst.

Holz und Salze. Die sauren Salze verhalten sich der Holzsubstanz gegenüber wie die Mineralsäuren selbst. Von den alkalisch reagierenden wirkt Natriumcarbonat, wie oben schon erwähnt, ähnlich, jedoch schwächer als Ätznatron. Natriumsulfid wirkt spezifisch auf die Holzsubstanz ein, sofern unter Druck erhitzt wird (vgl. Holzzellstoffe, Bd. **VI**, 191). Durch die sog. Neutralsalze wird die Holzsubstanz chemisch wohl nicht verändert. Doch wird voraussichtlich die Kolloidnatur des Holzes beeinflußt, indem eine Schrumpfung durch Salzlösungen beobachtet werden kann bzw. sonst eintretende Quellungen sich verzögern. *Konz.* Salzlösungen bewirken dagegen Quellung, die bei einigen Salzen, wie Zinkchlorid, Calciumrhodanid, bis zur kolloiden Lösung des Celluloseanteils vorschreiten kann. Doch treten diese Reaktionen nicht so deutlich in Erscheinung wie bei der reinen Cellulose, da die inkrustierenden Stoffe die kolloide Lösung der Cellulose beeinträchtigen bzw. ganz verhindern.

Holz und Oxydationsmittel. Gegenüber den sauren Oydationsmitteln, wie Salpetersäure, Stickoxyden, Chromsäure, ist die Holzsubstanz wenig beständig. Das Lignin wird oxydiert und in lösliche Stoffe, unter anderen Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Oxalsäure, übergeführt, so daß man mit derartigen Agenzien den Hauptbestandteil des Holzes, die Cellulose, bloßlegen kann. Im wesentlichen auch oxydierend wirkt das Chlorgas oder die wässerige Chlorlösung. Die Hauptreaktion ist Bildung von Salzsäure und Oxydation des Lignins, die Nebenreaktion eine Chlorierung des Lignins. Eine solche Oxydation ist auch in alkalischer Lösung, etwa durch Chlorkalk oder Natriumhypochloritlösungen, möglich. Jedoch verläuft sie langsamer und erfordert außerordentlich große Mengen Oxydationsmittel, und die zurückbleibende Cellulose erfährt starke Schädigung, insbesondere hinsichtlich ihrer Festigkeit. Dasselbe gilt von dem Kaliumpermanganat. Ähnlich verläuft auch die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd. Die inkrustierenden Bestandteile werden in erster Linie angegriffen. Jedoch ist es schwer, die Cellulose vor dem Angriff des Oxydationsmittels völlig zu bewahren.

Als Oxydationsmittel kann auch der Luftsauerstoff gelten, wenn er in Gegenwart von Alkalien angewendet wird. Der eben erwähnte Angriff der Cellulose findet dann in noch weit stärkerem Maße statt. Mit schmelzenden Alkalien kann man,

wie schon oben erwähnt, bei Gegenwart von Luftsauerstoff erhebliche Anteile des Holzes in Oxalsäure überführen.

Holz und organische Stoffe. Von den organischen Stoffen wirken die organischen Säuren analog den Mineralsäuren, mit Ausnahme der Essigsäure, die keinerlei Schädigung des Celluloseanteils hervorrufen kann. Charakteristisch sind die durch Spuren organischer Säure vermittelten Quellungen der Holzsubstanz. Recht energisch können die schwach saure Natur besitzenden Phenole auf die Holzsubstanz einwirken. Die Inkrusten: Lignin und Hemicellulosen werden gelöst beim Erhitzen unter Druck und schon bei mäßigen Drucken und selbst ohne Druck, wenn als Katalysator geringe Säuremengen zugefügt werden. Es bilden sich dann wasserlösliche Verbindungen des Ligninanteils mit dem Phenol.

Die eigenartige Färbung, welche Phloroglucin bei Gegenwart von Salzsäure mit der Holzfaser gibt, wurde schon erwähnt. Die Holzsubstanz speichert aber auch, abgesehen von dieser Farbreaktion, Phloroglucin in erheblichem Maße (6—9% des Holzgewichts). Gespeichert werden übrigens auch gewisse Amine, wie Dimethyl-p-phenylendiamin, ferner Phenylhydrazin, letzteres allerdings nur in kleinen Beträgen.

Besondere Erwähnung verdienen unter den organischen Stoffen noch die organischen Teerfarbstoffe, welche teilweise, nämlich die basischen Farbstoffe und die substantiven Farbstoffe, vom Holz sehr gut gespeichert werden, während die sauren Farbstoffe von den Holzmembranen zwar aufgesaugt, aber bei der Wäsche mit Wasser wieder sehr leicht entfernt werden.

Lösungsmittel für Holz. Eigentliche Lösungsmittel für die Holzsubstanz gibt es nicht. Stoffe, welche Einzelbestandteile des Holzes lösen, wurden schon genannt. Solche sind: *konz.* Säuren, schweflige Säure und Alkalien unter Druck, ferner Phenole, insbesondere bei Gegenwart von Spuren einer Mineralsäure. Das bekannte Lösungsmittel für Cellulose (vgl. Cellulose, Bd. **III**, 152): Kupferoxydammoniak, vermag aus der Holzsubstanz die Cellulose nicht herauszulösen. Die Lösung des Celluloseanteils etwa durch Ätznatron und Schwefelkohlenstoff (Viscosebildung) will bei Holz ebenfalls nicht gelingen.

Elementarzusammensetzung und Hauptbestandteile des Holzes.

Die Elementarzusammensetzung des Holzes kann nach Abzug der durchschnittlich 0,5% ausmachenden Asche mit 49,9% *C*, 6,2% *H* und 43,9% *O* angegeben werden. Der Stickstoffgehalt kann, nach den Angaben der Literatur, sehr wechseln. Bei Fichtenholz dürfte der Stickstoffgehalt bei 0,05—0,1% liegen. Vergleicht man die Elementarzusammensetzung des Holzes mit derjenigen der Cellulose, 44,4% *C*, 6,2% *H* und 49,4% *O*, so tritt deutlich der viel höhere Kohlenstoffgehalt des Holzes hervor. Da Cellulose im Holz in erheblichen Beträgen enthalten ist, muß ein weiterer Bestandteil des Holzes diese Erhöhung des Kohlenstoffgehalts verursachen. Dieser kohlenstoffreichere Bestandteil ist die verholzende Materie, das Lignin, das oben schon als charakteristischer Bestandteil der Holzsubstanz gekennzeichnet ist.

Das Lignin kann aus dem Holz nach verschiedenen Methoden isoliert werden. Man kann z. B. die Cellulose durch hochkonzentrierte Schwefelsäure oder Salzsäure herauslösen, wobei das Lignin in mehr oder weniger verändertem Zustande zurückbleibt, oder man kann durch Alkali bzw. saure Sulfite das Lignin in Lösung überführen und in der Form von Ligninderivaten, etwa der Lignosulfosäure oder Ligninsäuren, der Untersuchung unterziehen. Je nach Art der Darstellung und Art und Alter des Holzes u. s. w. ergibt sich dann eine verschiedene prozentuale Zusammensetzung des Lignins; jedoch liegen die Zahlen für die prozentuale Zusammensetzung des Lignins in der Nähe der folgenden Werte: 62,52% *C*, 5,64% *H* und 31,84% *O*. Am besten untersucht ist das sog. Salzsäurelignin, welches nach dem Vorgange von WILLSTÄTTER durch Behandlung des Holzes mit überkonzentrierter Salzsäure entsteht. Durch Abänderungen der Originalvorschrift, insbesondere durch

Kühlung bei der Einwirkung der Säure, ist es gelungen, Präparate darzustellen, welche dem eigentlichen im Holz vorhandenen Lignin, dem sog. genuinen Lignin, näherzustehen scheinen, als die anfänglich erhaltenen Präparate (FRIEDRICH, HIBBERT und andere Autoren, vgl. auch HESS, Cellulosechemie, und HÄGGLUND, Holzchemie). Immerhin wird man auch hier noch mit der Möglichkeit tiefgreifender Veränderungen durch das Reagens rechnen müssen. Zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich auch mit dem durch Alkalieinwirkung auf Holz in Lösung gebrachten Lignin, das durch Säure wieder, wenigstens zum Teil, ausgefällt werden kann. Endlich sind sehr eingehend untersucht Abkömmlinge des Lignins und die sog. Lignosulfosäuren (vgl. Holzzellstoffe, Bd. VI, 191). Als charakteristische Gruppe für das Lignin kann die Methoxylgruppe angesehen werden. Bei allen verholzten Pflanzenmembranen läßt sich Methoxyl nachweisen. Jedoch muß in Betracht gezogen werden, daß vielleicht auch unter den Hemicellulosen des Holzes Pektin, wenn auch nur in kleinen Mengen, vorkommt. Da dieses Pektin eine Methylestergruppe besitzt, so können also die Methoxylgehalte des Lignins etwas zu hoch berechnet sein. Es werden, berechnet auf das Lignin, etwa 15—16% Methoxylgehalt angegeben (FREUDENBERG, *B.* **62**, 1816 [1929]). Man hat früher auch die Acetylgruppe als hauptsächlich dem Ligninanteil des Holzes zugehörend betrachtet. Da jedoch Acetyl auch aus dem Celluloseanteil abgespalten werden kann, ist es zweifelhaft geworden, ob man die Gesamtmenge der Acetylgruppen dem noch unbekannten Molekül des Lignins zurechnen soll.

Bezüglich der chemischen Natur des Lignins besteht noch ziemliche Unklarheit. Man weiß nicht, ob man diese Stoffe oder Gemenge von Substanzen oder chemischen Verbindungen mehrerer Stoffe der aliphatischen, der aromatischen oder hydroaromatischen Reihe zuschreiben soll. Angesichts der Entstehung des Lignins letzten Endes aus Kohlenhydraten hat die Ansicht viel für sich, daß das Lignin ein Umwandlungsprodukt dieser Kohlenhydrate, insbesondere der Pentosen, ist eine Ansicht, die von jeher von vielen Forschern verfochten worden ist. Das Vorkommen aromatischer Stoffe im Lignin ist durch die Sublimation von Vanillinsäure aus dem Lignin durch KÜRSCHNER sichergestellt. Auch bei der Extraktion des Lignins aus dem Holz mit Phenolen (HOCHFELDER) sind aromatische Stoffe erhalten worden. Da ferner Coniferinglucosid als ein Bestandteil der Cambialschichten der Kiefer nachgewiesen ist, sind viele Forscher, insbesondere KLASON und neuerdings FREUDENBERG, geneigt, das Lignin als rein aromatischen Stoff anzusehen. Nach KLASON handelt es sich um Umwandlungsprodukte des Coniferylalkohols. Nach SCHRAUTH aber sprechen auch manche Tatsachen, insbesondere der sehr schwierige fraktionierte Abbau des Lignins, dafür, daß ein sehr widerstandsfähiger hydroaromatischer Komplex vorliegen könnte. Das experimentelle Beweismaterial für alle diese Ansichten ist noch lange nicht ausreichend, um eine Wahl zwischen den verschiedenen Ligninhypothesen treffen zu können. Insbesondere kann auch nicht die Frage entschieden werden, ob der Zusammenhang zwischen Lignin und Celluloseanteil etwa durch eine Veresterung oder nur durch Adsorption hervorgerufen wird. Unter diesen Umständen muß von einer Wiedergabe von Konstitutionsformeln an dieser Stelle abgesehen werden, umsomehr als die neueste Fachliteratur hierüber eingehende Darstellungen enthält.

Neben dem Lignin nehmen auch die zuckerartigen Stoffe einen wesentlichen Anteil an der Zusammensetzung des Holzes. Es handelt sich hierbei um Anhydrisierungsprodukte von Hexosen und Pentosen in wechselnden Mengen. Man nimmt in den Hölzern als charakteristische Hexosen Mannose und Galaktose und als Anhydroprodukte der Mannose und Galaktose: Mannan und Galaktan an. Die Pentosen: Xylose und Arabinose entsprechen Xylan und Araban. Ob Pektinstoffe diese komplizierten Gebilde, welche nach EHRLICH durch Galakturonsäure- oder Glucuronsäuregehalt und Methylestergehalt charakterisiert sind, eine wesentliche

Rolle spielen, ist noch fraglich. Glucuronsäure wurde von SCHWALBE und FELDTMANN im Stroh und im Fichtenholz gefunden. Jedoch sind bislang nur kleine Mengen von Pektin nachgewiesen worden. Die Hemicellulosen sind nach SCHULZE, der den Begriff „Hemicellulosen" geschaffen hat, leichter hydrolysierbar als Cellulose. Jedoch zeigt sich, daß es nur sehr schwierig möglich ist, hemicellulosenfreie Cellulose aus dem Holz darzustellen. Es gelingt dies nur unter gleichzeitiger Hydrolyse sehr großer Cellulosemengen. Man muß in den Hölzern zum mindesten verschiedene sog. Pentosane annehmen. Ein Teil wird in den üblichen Aufschließprozessen (Alkali oder Bisulfit unter Druck) verhältnismäßig leicht in Lösung gebracht. Ein anderer Teil widersteht hartnäckig diesen hydrolysierenden Agenzien. Bei der Einwirkung von Alkali in der Kälte, etwa in der Konzentration von 5%, werden insbesondere bei den Laubhölzern vorzugsweise die Pentosane in Lösung gebracht. Mit Natronlauge sehr geringer Konzentration (0,5—1%) kann man nach ERICH SCHMIDT die sauren Bestandteile, etwa vom Typ der Glucuronsäure, aus der Holzsubstanz herausholen. Nach SCHMIDT muß man in den Hölzern eine Skelettsubstanz annehmen, die als der Rückstand bei der erschöpfenden Behandlung der verholzten Faser mit Chlordioxyd definiert wird. Aus den alkalischen Lösungen werden vorzugsweise Pentosane als schleimige Niederschläge („Holzgummi") gefällt. Als charakteristisch für diese Pentosane bzw. den Holzgummi gilt die Bildung von Furfurol bei der Destillation mit 13%iger Salzsäure, eine Reaktion, welche jedoch auch Methylfurfurol und Oxymethylfurfurol liefert, ebenso wie auch Furfurol aus der Glucuronsäure und Galakturonsäure bei der Destillation mit Salzsäure hervorgeht.

Der Hauptbestandteil der Holzsubstanz ist die Cellulose (Bd. **III**, 144), die jedoch kaum in reinem Zustande aus Holz bisher abgeschieden worden ist, obwohl es keinem Zweifel unterliegt, daß sie im wesentlichen identisch mit der Baumwollcellulose ist, da sie fast quantitativ zu Glucose abgebaut werden kann. Die Holzcellulosen (vgl. Holzzellstoffe, Bd. **VI**, 191) enthalten fast durchweg größere oder geringere Mengen von Pentosanen und Hexosanen und andere noch aus der Holzsubstanz herrührende Stoffe.

Neben den aus der Holzsubstanz herrührenden Stoffen: Cellulose, Hemicellulosen und Lignin sind häufig noch andere Bestandteile, die in geringer Menge vorkommen, vorhanden. Charakteristisch ist das Harz-Fett-Gemisch für die Nadelhölzer, Fett- und Wachsgemisch für die Laubhölzer. Bezüglich der Zusammensetzung der Harze sei auf Bd. **II**, 70 verwiesen. Bezüglich der Zusammensetzung der Fette und Wachse kann gesagt werden, daß sowohl gesättigte Fettsäure, wie Palmitinsäure, als auch ungesättigte, wie Linolen- und Linoxynsäuren, vorkommen. Eingehende abschließende Untersuchungen über die Holzfette und Wachse stehen noch aus (HÄGGLUND und HESS).

Erwähnt sei, daß manche Hölzer Gerbstoff und Farbstoffe enthalten; von den deutschen Holzarten kann das Eichenholz als der Typ eines gerbstoffhaltigen Holzes genannt werden. Bei Edelkastanienholz ist der Gerbstoffgehalt sogar recht erheblich (etwa 8%), bei ausländischen Hölzern, wie z. B. Quebracho, noch größer (16%) (Bd. **V**, 666). An Stelle der Gerbstoffe kommen in manchen Hölzern auch Farbstoffe vor, wie z. B. im Blauholz und Rotholz (vgl. Bd. **V**, 114).

Die Mineralbestandteile der Hölzer sind der Menge nach, wie schon erwähnt, sehr gering, doch in gewisser Beziehung charakteristisch insofern, als die Holzasche verhältnismäßig viel (bis zu 30%) Kaliumverbindungen enthält. Die Menge der übrigen Aschebestandteile: Kalk, Magnesia, Eisen, Mangan schwankt in außerordentlich weiten Grenzen, je nach Holzart, Alter des Stammes und Bodenbeschaffenheit. Ähnliches gilt auch von den Säuren, wie Phosphorsäure, Kohlensäure u. s. w.

Das Mengenverhältnis der 3 Hauptbestandteile: Cellulose, Hemicellulosen und Lignin in den wichtigsten Holzarten. Während der Cellulosegehalt der Hölzer in verhältnismäßig engen Grenzen schwankt, zeigen sich charak-

teristische Unterschiede bezüglich des Hemicellulosen- und Ligningehaltes, wie die nachstehende kleine Tabelle der Zusammensetzung einiger Holzarten zeigen:

Holzart	Pentosan %	Cellulose, pentosanfrei %	Lignin %	Harz-Fett %	Fett-Wachs %
Fichte (picea excelsa) . .	14,30	57,84	28,29	2,34	–
Kiefer (pinus silvestris) .	13,25	54,25	26,35	3,32	–
Buche (Fagus silvatica) .	25,88	53,46	22,46	–	1,20

Aus diesen Zahlen kann man ableiten, daß ein charakteristischer Unterschied zwischen den Laub- und den Nadelhölzern besteht, indem die Nadelhölzer als pentosanarm, ligninreich und harzhaltig charakterisiert werden können, während die Laubhölzer pentosanreich, ligninärmer und als harzfrei zu kennzeichnen sind.

Der Gehalt an den 3 Hauptbestandteilen zeigt auch, je nach dem Lebensalter des Baumes, erhebliche Schwankungen, wie die nachstehende kleine Zahlentafel über die Zusammensetzung der Roterle zeigt.

	9jährig	14jährig Mittlere Schichten	14jährig Äußere Schichten	70jährig Kern	70jährig Splint
Pentosan in %	25,15	23,98	23,95	23,10	18,85
Pentosanfreie Cellulose in % . .	39,63	42,19	44,45	44,48	46,45
Lignin in %	22,97	23,93	22,60	25,75	24,27

Vorstehend ist die Zusammensetzung der Hölzer summarisch nach ihren 3 Hauptbestandteilen angegeben. Man kann nach HÄGGLUND die einzelnen Hauptbestandteile noch weiter zerlegen und für die Zusammensetzung des Fichtenholzes nach dem neuesten Stande der Wissenschaft folgende Zahlentafel geben:

Cellulose			41,5	Sulfitzellstoff 47,8 (Cellulose + 6,3)
Hemicellulose:				
1. Schwer hydrolysierbare Polysaccharide von:				
Mannose	2,9			
Xylose	2,2	6,3		
Fructose	1,2			
2. Leicht hydrolysierbare Polysaccharide von:			24,3	
Mannose	7,7			
Glucose	5,2			
Galaktose	0,7			
Fructose	0,7	18,0		
Xylose (Arabinose)	3,1			
Außerdem:				
Galakturon- und Glucuronsäure	0,6			
Lignin:				
1. Im Zellstoff	2,9			
2. Mit Naphthylamin fällbar	22,7		28,0	
3. Nicht fällbar	2,4			
Essigsäure u. s. w. (als Acetyl)			2,3	
Harz, Asche, Protein u. unbest.			3,9	
		Summe	100,0	

Qualitativer Nachweis der Holzsubstanz. Zum Nachweis der Holzsubstanz bzw. der verschiedenen Grade der Verholzung kann eine große Zahl von Farbreaktionen dienen, die auf einen Gehalt der Holzsubstanz an aldehydartigen Stoffen zurückzuführen sind. Besonders häufig werden angewendet die Rotfärbung mit Phloroglucin – die übrigens auch eine Pentosanreaktion ist – und die Gelbfärbung mit Anilinsulfat, allgemein gesprochen die Farbreaktionen mit phenolartigen oder basischen aromatischen Stoffen. Das Ausbleiben dieser Reaktionen beweist jedoch durchaus nicht die Abwesenheit verholzter Substanzen, da auch Verholzung noch bestehen kann, wenn diese Reaktionen nicht eintreten. Nach verhältnismäßig geringer Einwirkung von Chlor auf Holz mit nachfolgender Natriumsulfitbehandlung verschwindet die Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion, obwohl noch viel Nichtcellulose bzw. Lignin vorhanden ist. Ähnlich verhält sich Jutefaser, die schwache Bleiche erfahren hat. Derartige Substanzen, bei welchen die Farbreaktionen ausbleiben, reagieren noch mit Chlor; auch zeigen sie bei einer Behandlung mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung, darauffolgend mit verdünnter Salzsäure und schließlich Ammoniak meist eine Rotfärbung (MÄULES Reaktion). Als Reaktion auf Nichtcellulose, also Lignin im weitesten Sinne des Wortes, kann man auch die Braun- oder Dunkelfärbung benutzen, die bei der Einwirkung von 70%iger Schwefelsäure auf verholzte Pflanzenstoffe sich einstellt. Reine Cellulose färbt sich unter den gleichen Versuchsbedingungen nicht an.

Die quantitative Bestimmung des Cellulosegehaltes der Hölzer ist bei der wissenschaftlichen und technischen Bedeutung einer solchen Feststellung von sehr zahlreichen Forschern bearbeitet worden. Als beste Methode für Cellulosebestimmung im Holz muß z. Z. immer noch diejenige von CROSS und BEVAN gelten. Man behandelt die mäßig zerkleinerte Substanz mit gasförmigem Chlor und wäscht die gebildeten Chloradditionsprodukte vermittels Natriumsulfitlösung aus. Die Methode hat im Laufe der Zeit gegenüber der Ausführungsform der Autoren wesentliche Verbesserungen und Vereinfachungen erfahren.

Die nach CROSS und BEVAN gewonnene Cellulose ist nicht pentosanfrei. Es muß daher eine Pentosanbestimmung vorgenommen werden, wenn man Werte für reine Cellulose erhalten will. Neuestens wird von KÜRSCHNER alkoholische Salpetersäure empfohlen. KLASON hat vorgeschlagen, unter ganz bestimmten Bedingungen das Holz mit Natriumbisulfitlösungen bei mäßigen Temperaturen und Drucken aufzuschließen unter mehrfacher Wiederholung des Verfahrens zwecks möglichster Schonung der Cellulose. Auch nach diesem Verfahren kann eine pentosanfreie Cellulose jedoch nicht erhalten werden.

Von den zuckerartigen Stoffen der Hölzer kann der Pentosangehalt auf einfache Weise bestimmt werden, indem nach der von TOLLENS und seinen Schülern ausgebildeten Methode durch Destillation mit 13%iger Salzsäure die Pentosen zersetzt und das entstehende Furfurol im Destillat mit Phloroglucin gefällt wird. Um die sehr wünschenswerte Unterscheidung von Furfurol und Methylfurfurol durchführen zu können, muß die Fällung dieser Stoffe anstatt durch Phloroglucin durch Barbitursäure bewirkt und das Methylfurfurol-Fällprodukt aus dem Niederschlag der Kondensationsprodukte von Furfurol und Barbitursäure mit Alkohol ausgewaschen werden. Die gefundenen Zahlen geben jedoch möglicherweise nicht bloß die Menge der neben der Cellulose vorhandenen Pentosane an. Es kommen als Furfurollieferanten auch Galakturonsäure in Betracht.

Ein Teil der zuckerartigen Stoffe, die Pentosane, wird als „Holzgummi" beim Ausziehen mit 5%iger Natronlauge und Neutralisieren der Lösung mit Salzsäure bestimmt. Als einheitliche Substanz kann der Holzgummi nicht gelten; auch ist sein Aschengehalt erheblich und stark schwankend. Die in Nadelhölzern häufig vorkommenden Mannane können nach Hydrolyse als Hydrazon mit Phenylhydrazin bestimmt werden, die Galaktose durch Oxydation zu Schleimsäure.

Das Lignin kann in roher Weise durch Weglösen der Cellulose vermittels 72%iger Schwefelsäure oder mittels überkonzentrierter Salzsäure (41%) nach WILLSTÄTTER, in verbesserter Ausführungsform nach KRUB, bestimmt werden. Die Bestimmungen der Cellulose, der Hemicellulosen und des Lignins in den Hölzern haben im allgemeinen nur wissenschaftliches Interesse. Für die technische Verarbeitung des Holzes ist wichtiger die Bestimmung des *spez. Gew.* und des Wassergehaltes, da von diesen Faktoren die Ausbeute an Zellstoff abhängig ist. Je höher das *spez. Gew.*, umso größer die Ausbeute je 1 m^3 Kocherraum. Der Wassergehalt bedingt natürlich auch die Ausbeute, aber auch den Verlauf des Kochverfahrens und die Güte des Zellstoffes. Bestimmungen von Harz und Fett werden für technische Zwecke kaum durchgeführt. Für wissenschaftliche Zwecke arbeitet man entweder mit Äther oder mit Gemischen von Alkohol und Benzol als Extraktionsmittel.

Literatur: ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon in 10 Bänden nebst Ergänzungsbänden. Springer, Berlin 1911. — G. BUGGE, Industrie der Holzdestillationsprodukte. Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1927. — CZAPEK, Biochemie der Pflanzen. 2. Aufl. Verlag Fischer. Jena. Bd. 1 [1913], Bd. 2 [1920], Bd. 3 [1921]. — HÄGGLUND, Holzchemie. Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig 1928. — HAWLEY und WISE, The Chemistry of Wood. Verlag: The Chemical Catalog Company, Inc. New York 1926. — HESS, Die Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1928. — J. A. VON MONROY, Das Holz. *VDI*-Verlag. Berlin 1929. — SCHORGER, The Chemistry of Cellulose and Wood. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York 1926. — SCHWALBE, Die Chemie der Cellulose. Verlag Gebr. Borntraeger. Berlin 1911. — WIESNER, Die Rohstoffe des Pflanzenreichs. 4. Aufl. Verlag W. Engelmann. Leipzig 1927. Bd. 2.

C. G. Schwalbe.

Holzkonservierung bezweckt die Verlängerung der Gebrauchsdauer bzw. die Erhöhung der Widerstandsfähigkeit des Holzes gegen zerstörende Einflüsse jeder Art (Angriffe durch pflanzliche und tierische Schädlinge, Zerstörung durch Feuer). Die wichtigsten Feinde des gefällten Holzes sind die holzzerstörenden Pilze (z. B. Haus-, Keller-, Porenschwamm u. s. w.) sowie von den Insekten besonders die Larven gewisser Käfergattungen (z. B. der Bockkäfer) und — in den Tropen — die Termiten. Im Meerwasser verursachen Schiffsbohrwurm, Bohrassel und Bohrkrebs oft gewaltige Beschädigungen der hölzernen Wasserbauten.

Die Bekämpfung aller dieser Zerstörer wird bei den gebräuchlichen Verfahren des Holzschutzes fast immer herbeigeführt durch Einlagerung von Stoffen in die durchtränkbaren Teile des Holzes, welche auf die oben genannten Organismen giftig wirken bzw. dem Verbrennungsvorgange durch Fernhaltung des Luftsauerstoffes entgegenwirken. In jedem Falle ist eine möglichst weitgehende Durchtränkung der Holzsubstanz mit geeigneten Schutzstoffen unbedingt erforderlich. (Wegen einiger weniger Ausnahmen s. u.).

Bezüglich der Durchtränkbarkeit des Holzes ist zu unterscheiden zwischen Splint- und Kernholz der Stämme[1]. Im allgemeinen ist nur das Splintholz gut und gleichmäßig durchtränkbar, während das bereits durch die Lebenstätigkeit des Baumes mit Einlagerungen verschiedener Art versehene Kernholz nur in besonderen Fällen mehr oder weniger vollständig von den Imprägnierstoffen durchdrungen werden kann. Das ist z. B. der Fall, wenn die betreffenden Holzstücke nur geringe Abmessungen besitzen (z. B. Pflasterklötze) oder wenn das Kernholz frei zutage liegt, also nicht von einem Splintholzmantel umgeben ist. So dringt z. B. bei kiefernen Eisenbahnschwellen und Telegraphenstangen das Konservierungsmittel von den Hirnenden aus je nach Art des angewandten Tränkverfahrens bis zu etwa 30 *cm* Tiefe auch in das Kernholz ein. Bei den in Mitteleuropa gebräuchlichen, hauptsächlich für die Konservierung in Frage kommenden Holzarten liegen die Verhältnisse folgendermaßen (vgl. Abb. 33):

Kiefer, Lärche	Nur im Splintholz durchtränkbar.
Fichte, Tanne	Durchtränkbar ist im allgemeinen nur das Holz der äußersten Jahresringe (vgl. Abb. 35). Eine Durchtränkung des gesamten Splintholzes bis zur Reifholzgrenze[2] ist bei diesen Holzarten nur durch das Saftverdrängungsverfahren (vgl. u.) erzielbar.
Buche	Das gesunde, nicht erstickte bzw. verpilzte Holz ist völlig durchtränkbar mit Ausnahme etwa vorhandenen roten (falschen) Kernes.
Eiche	Nur im Splintholz gleichmäßig durchtränkbar.

Eine nur oberflächliche Durchtränkung des Holzes genügt in den allermeisten Fällen nicht, um eine befriedigende Verlängerung der Gebrauchsdauer herbeizuführen, da

1. mit dem Vorhandensein von Holzschädlingen in den tieferen Holzschichten bei Vornahme der Imprägnierung gerechnet werden muß und

2. das Holz auch nach der Imprägnierung immer noch „arbeitet", d. h. Neigung zur Bildung von Luftrissen zeigt, durch welche dann nachträglich ein Eindringen von holzzerstörenden Organismen in die ungeschützten, inneren Teile erfolgen kann.

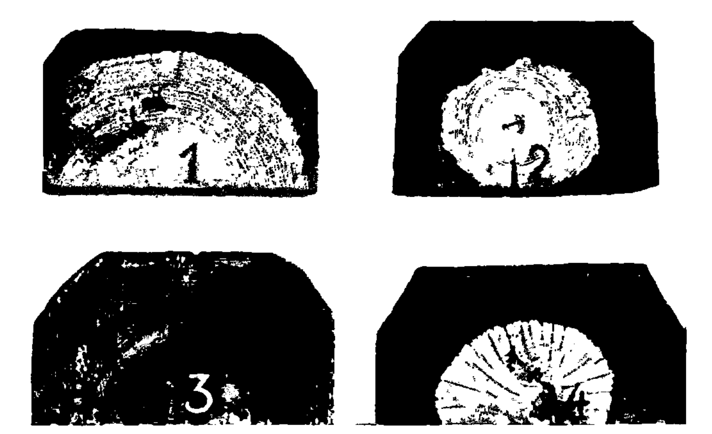


Abb. 33. Querschnitte aus einer eichenen (*1*), kiefernen (*2*) und buchenen (*3* und *4*), mit Steinkohlenteeröl nach Reichsbahnvorschrift imprägnierten Schwelle (*3* kernfrei und *4* mit rotem Kern).

Die Undurchtränkbarkeit des Kernholzes ist im allgemeinen weniger von Belang, da die vom lebenden Baum hier eingelagerten Schutzstoffe (Harze bei den Nadelhölzern, Holzgummi bei der Rotbuche und Gerbstoffe bei der Eiche) sich zu allermeist auch als gute Abwehrmittel gegen die holzzerstörenden Organismen erweisen.

Das zu konservierende Holz soll tunlichst gesund, d. h. weder von pflanzlichen noch tierischen Schadlingen befallen sein. Im übrigen soll es sich zwecks wirksamer Anwendung der weitaus meisten Imprägnierverfahren in tränkreifem, d. h. lufttrockenem Zustande befinden. Frisch geschlagenes, noch mit dem Zellsaft erfülltes Holz ist ausschließlich nach dem Saftverdrängungsverfahren (BOUCHERIE-Verfahren, vgl. u.) befriedigend imprägnierbar. Alle anderen gebräuchlichen Imprägnierverfahren versagen bei derartigem Holz. Vor Ausführung der Tränkung muß das Holz, sofern nicht die Behandlung nach BOUCHERIE beabsichtigt ist, vollständig von Rinde und Bast befreit werden. Das BOUCHERIE-Verfahren erfordert dagegen gerade das Vorhandensein dieser Teile des Stammes in möglichst unverletztem Zustande.

Ein Unterschied zwischen Sommer- und Winterfällung sowie geflößtem und nichtgeflößtem Holz ist hinsichtlich der mehr oder weniger guten Imprägnierbarkeit des Holzes nicht zu machen. Im Sommer gefälltes Holz erfordert allerdings eine besonders aufmerksame Pflege in dem Zeitraum zwischen Fällung und Imprägnierung, da in der warmen Jahreszeit die Gefahr des Befalles und der Zerstörung des Holzes durch tierische und pflanzliche Schädlinge ganz erheblich größer ist als in den kälteren Monaten, während welcher z. B. die holzzerstörenden Pilze ihre Tätigkeit ganz einstellen, sobald die Lufttemperatur sich dem Gefrierpunkt nähert.

---

[1] Vgl. DENGLER, Der Aufbau des Holzes, in MAHLKE-TROSCHEL, Handbuch der Holzkonservierung. Springer, Berlin 1928.

[2] Unter Reifholz versteht man Kernholz, welches nicht durch Farbstoffeinlagerung gefärbt ist.

I. Die Konservierungsverfahren.

A. *Maßnahmen rein physikalischer Natur.*

Die ohne Anwendung von antiseptischen Mitteln arbeitenden Methoden der Holzkonservierung, welche namentlich früher ausgedehntere Anwendung fanden, wie z. B. das Austrocknen, Auslaugen, Dämpfen sowie oberflächliche Verkohlen, sind aus verschiedenen Gründen nicht als eigentliche Konservierungsmethoden anzusprechen und sollen infolgedessen hier nicht näher erörtert werden. Von gewisser Bedeutung für den Schutz genügend trockener Hölzer kleinerer Abmessungen, welche auch in verbautem Zustande frei zutage liegen, sind jedoch auch heute noch Anstriche mit chemisch indifferenten Stoffen, z. B. Leinöl, Leinölfirnis und Ölfarbe. Die Schutzwirkung derartiger Anstriche beruht einzig und allein auf ihrer Eigenschaft, dem Eindringen von Luft und Feuchtigkeit in das mit ihnen bestrichene, gut lufttrockene Holz entgegenzuwirken und auf diese Weise die Entwicklung der unter allen Umständen auf eine gewisse Substratfeuchtigkeit angewiesenen Holzpilze zu verhindern.

B. *Konservierungsverfahren, welche mit physiologisch bzw. chemisch wirksamen Stoffen arbeiten.*

a) Anstriche. Sie stellen in dieser Gruppe die primitivste Maßnahme zur Herbeiführung einer Verlängerung der Gebrauchsdauer des Holzes dar, da sie nur seine alleräußersten Schichten durchdringen und durch Wasser sowie mechanische Einflüsse verhältnismäßig leicht entfernt bzw. beschädigt werden können. Auch das nachträgliche Auftreten von Luftrissen verhindert einen wirksamen Holzschutz durch bloßen Anstrich.

b) Eintauch- (Einlagerungs-) Verfahren. Wie bereits der Name andeutet, geschieht die Einführung des Konservierungsmittels bei diesem Verfahren durch Einlagern der zu behandelnden Hölzer in offene Gefäße, welche das Imprägniermittel in Form wässeriger oder öliger Flüssigkeiten enthalten.

Als einzige Kraft, die das Eindringen der Imprägnierflüssigkeit in das Holz bewirkt, kommt hier die Capillarität in Betracht, während die wirksamsten Hilfsmittel für eine sachgemäße Imprägnierung, Vakuum und Druck, nicht zur Anwendung gelangen. Das Eintauchverfahren genügt infolge der nur oberflächlichen Durchtränkung, die es erzielt, den heutigen Anforderungen der Technik nicht mehr (vgl. Abb. 34).

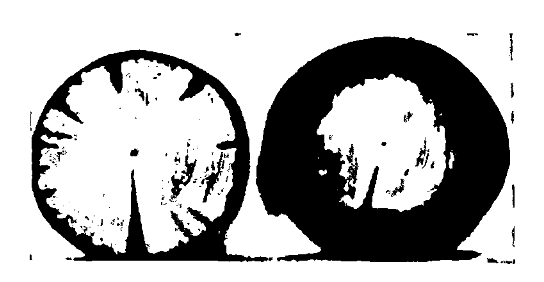


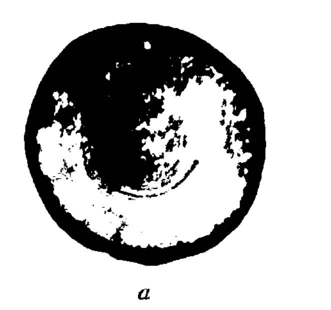
Abb. 34. Querschnitte aus derselben kiefernen Telegraphenstange.
a) 2 h lang in etwa 90° heißes Steinkohlenteeröl getaucht; Ölaufnahme 34 kg/m^3; *b)* mit Steinkohlenteeröl nach Reichspostvorschrift (RÜPING-Verfahren) imprägniert; Ölaufnahme 67 kg/m^3.

In ausgedehnterem Maße findet das Einlagerungsverfahren heute nur noch Anwendung bei der Behandlung von Telegraphenstangen und Leitungsmasten — besonders solchen aus Tannen- und Fichtenholz — mit wässeriger Sublimatlösung (Kyanisierung[1]). Bei Benutzung dieser Salzlösung kann die Vakuum-Druckimprägnierung, welche in starkwandigen eisernen Kesseln erfolgt, nicht ohne weiteres angewendet werden, da wässerige Sublimatlösung sich in Berührung mit Eisen zersetzt. Zudem ist aber Tannen- und Fichtenholz ohne besondere Vorbehandlung auch bei der Vakuum-Druckbehandlung nicht viel besser durchtränkbar als durch bloßes Einlegen in die in offenen Behältern befindliche Sublimatlösung.

Die zu kyanisierenden Hölzer müssen gut lufttrocken sein. Sie werden 8—10 Tage lang in eine $^2/_3$%ige Sublimatlösung, welche nicht besonders erwärmt wird, ein-

[1] Bereits 1705 beschrieb HOMBERG die Verwendung von Sublimat für die Holzkonservierung; allgemeinere Anwendung fand es jedoch erst von 1823 ab, als KYAN es empfahl.

gelagert. Beim Eindringen der Lösung in das Holz erfolgt eine Fixierung des Sublimats auf der Holzfaser, durch welche das Salz bereits in den äußersten Holzschichten festgehalten wird. Auch bei Kiefernholz mit breitem Splint beträgt daher die Eindringungstiefe des Sublimats nur wenige *mm*. Diese trotz der Langwierigkeit des Verfahrens erzielte geringe Tiefenwirkung zeigt die Abb. 35, welche Querschnitte aus einer derart behandelten kiefernen und tannenen Telegraphenstange darstellt. Auf dem kyanisierten Holz, welches seine natürliche Farbe behält, sind die von der Sublimatlösung durchtränkten Stellen geschwärzt worden durch Eintauchen der Schnittflächen in eine verdünnte wässerige Lösung von Ammoniumsulfid.




a *b*

Abb 35. *a)* Kyanisierte Kiefer; *b)* kyanisierte Tanne. (Aus MAHLKE-TROSCHEL, Handbuch der Holzkonservierung.)

Bezeichnend dafür, daß sich die Imprägniertechniker der unzureichenden Wirkung des alten KYANschen Eintauchverfahrens seit geraumer Zeit durchaus bewußt waren, sind die Versuche und Vorschläge, dieses Verfahren wirksamer zu gestalten. Zu nennen sind hier:

1. Die Mischungs-Kyanisierung nach BUB-BODMAR, welche außer Sublimat noch Fluornatrium als Schutzstoff vorsieht (*D. R. P.* 290 186). Der Vorteil gegenüber dem alten Kyanisierungsverfahren soll darin liegen, daß das Fluornatrium leichter in das Holz eindringt als das Sublimat, wodurch ein breiterer Ring des Holzes mit Schutzstoffen versehen werden soll. Bei Kiefer ist dies in gewissem Grade möglich, nicht immer dagegen bei Fichte und Tanne.

2. Die unter der Bezeichnung Diakyanisierung vor einigen Jahren von der Firma GEBRÜDER HIMMELSBACH, Freiburg, eingeführte Arbeitsweise (*E. P.* 253 041). Das Verfahren will ein tieferes Eindringen des Sublimats dadurch erreichen, daß das Holz nach Vornahme einer Dämpfung, gegebenenfalls unter Zusatz von Phenolen, geeigneten Säuren, Cyclohexanol o. dgl., bei etwa 150° getrocknet wird. Durch diese für Holz ungewöhnlich hohe Erhitzung soll eine intensive Rißbildung bewirkt werden, und andererseits soll das Holz in noch warmem Zustande in die Sublimatlösung kommen, deren Eindringungstiefe auf diese Weise erhöht werden soll.

3. Die Tiefkyanisierung nach KINBERG (*Tschechoslow. P.* 13012). Diese sieht gleichfalls zunächst eine Dämpfung der Hölzer unter Zusatz eines Harze lösenden Mittels, z. B. Trichloräthylen, vor. Auch hier sollen die noch warmen Hölzer in die Sublimatlösung in üblicher Weise eingelagert werden.

Die beiden letztgenannten Verfahren sind erst seit wenigen Jahren angewendet worden. Ob sie Besseres leisten werden als das alte KYAN-Verfahren, muß zunächst dahingestellt bleiben.

c) Saftverdrängungsverfahren. In gänzlich anderer Weise suchte man mittels dieses Holzkonservierungsverfahrens die gleichmäßige Einlagerung von antiseptischen Stoffen in den Holzkörper zu bewirken. Nach dem französischen Arzt Dr. BOUCHERIE, welcher im Jahre 1846 diese Methode der Holzkonservierung zum erstenmal im großen ausführte, bezeichnet man sie gewöhnlich als BOUCHERIE-Verfahren.

Das Saftverdrängungsverfahren kann ausschließlich zur Imprägnierung frisch geschlagener, noch mit der Rinde versehener Stämme Verwendung finden, welche in der Zeit vom Frühjahr bis Herbst gefällt werden müssen. Bei Frost ist das Verfahren nicht anwendbar. Es wird im allgemeinen derart ausgeführt, daß die frisch gefällten Stämme auf niedrigen Gerüsten dicht nebeneinander schräg gelagert und an den etwas erhöht liegenden Stammenden mit flüssigkeitsdicht anschließenden

Verschlüssen (Kammern) versehen werden. Jede dieser Verschlußkammern steht durch eine Rohrleitung mit dem meistens auf einem 10 *m* hohen Gerüst aufgestellten Vorratsbehälter für die Imprägnierflüssigkeit in Verbindung. Das aus diesem Behälter abwärts führende Rohr besitzt eine Anzahl von Abzweigungen, so daß an einen Vorratsbehälter immer eine große Anzahl von Stämmen mit Hilfe der Kammern angeschlossen werden kann. Unter dem im gedachten Falle etwa 1 *Atm.* betragenden Überdruck dringt die Tränkflüssigkeit in den Stamm ein und treibt den Holzsaft, welcher das Splintholz des frischen Stammes erfüllt, allmählich am Zopfende heraus. Der Saft wird also durch die Imprägnierflüssigkeit verdrängt, wozu bei einer Stammlänge von 12 *m* bereits ein Zeitraum von 10—14 Tagen erforderlich ist. Als Imprägnierflüssigkeit benutzten BOUCHERIE und gleich ihm die meisten nach diesem Verfahren arbeitenden Anlagen eine wässerige 1—1,5%ige Kupfervitriollösung; das Verfahren ist jedoch auch unter Verwendung anderer Imprägniersalzlösungen ausgeführt worden[1].

Dem Eintauchverfahren gegenüber bedeutet das Saftverdrängungsverfahren einen bedeutenden Fortschritt, da es gestattet, das ganze Splintholz, soweit es nicht etwa besonders dicht gewachsen ist, einigermaßen gleichmäßig zu durchtränken. Insbesondere bei Fichte und Tanne gelingt so die Durchtränkung des gesamten Splintholzes, die auf andere Weise an gefällten Stämmen dieser Holzarten nicht möglich ist. Wenn die BOUCHERIE-Tränkung trotzdem jetzt nur noch vereinzelt ausgeführt wird, so liegt das daran, daß es heute Verfahren gibt, welche — ausgenommen bei Fichte und Tanne — erheblich Besseres leisten als das Saftverdrängungsverfahren und zudem nicht seine Nachteile — beschränkte Anwendbarkeit, lange Dauer sowie schlechte Ausnutzung des Imprägniermaterials — aufweisen.

An die ursprünglichen Versuche BOUCHERIEs, den Stamm des lebenden Baumes zu durchtränken, lehnen sich die Verfahren von REIMANN (*D. R. P.* 340490) und RIEGELMANN an. Das erstgenannte will besonders die Färbung des lebenden Stammes bewirken.

d) Vakuum-Druck-Verfahren. Sie sind in 2 Gruppen einzuteilen: Zur ersten gehören diejenigen Verfahren, bei welchen sowohl die Zellwände als auch die Zellhohlräume aller überhaupt durchtränkbaren Holzanteile mit der Imprägnierflüssigkeit gesättigt werden (Vollimprägnierung), zur zweiten die besonders bei der Verwendung öliger Imprägnierflüssigkeiten angewendeten Sparverfahren, welche nur die Zellwandungen mit dem Imprägniermittel durchtränken, die Zellräume aber freilassen (Hohlimprägnierung).

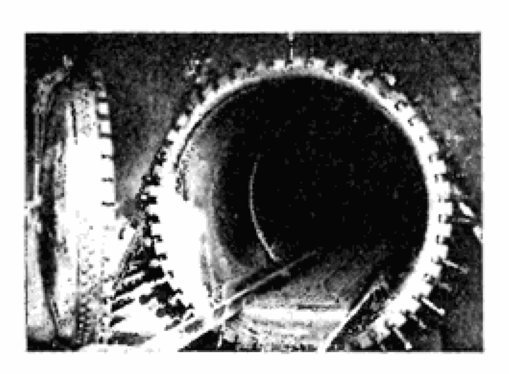


Abb. 36. Imprägnierzylinder. (Aus MAHLKE-TROSCHEL, Handbuch der Holzkonservierung.)

1. Das Vollimprägnierverfahren. Die Ausführung dieser Imprägniermethode erfolgt derart, daß das Holz nach dem Verbringen in den starkwandigen eisernen Imprägnierzylinder (vgl. Abb. 36) zunächst einem hohen Vakuum ausgesetzt wird, welches je nach der Art und Beschaffenheit des Holzes längere oder kürzere Zeit unterhalten wird. Nachdem das Holzmaterial durch diese Behandlung soweit als möglich entlüftet worden ist, läßt man aus einem Vorratsbehälter die zumeist heiße Imprägnierflüssigkeit in den Zylinder einströmen. Nach beendeter Füllung werden mittels Druckpumpe oder Luftdrucks weitere Mengen der Tränkflüssigkeit in den Zylinder hineingepreßt, bis in ihm der für den jeweiligen Zweck vorgesehene

[1] Vgl. NOWOTNY, „Neue Imprägnierversuche nach dem Verfahren BOUCHERIES“. Ztschr. f. Post u. Telegraphie, 1909, Nr. 36.

Druck (meist 6—10 *Atm.*) erreicht ist. Dieser Druck wird nun so lange unterhalten, bis das Holz mit der Imprägnierflüssigkeit gesättigt ist. Diese wird während der Druckdauer zumeist durch indirekten Dampf erwärmt (vgl. Abb. 37).

Das Vollimprägnierverfahren weist gegenüber den zuvor erwähnten Arbeitsweisen verschiedene wichtige Vorzüge auf:

α) Alle überhaupt durchtränkbaren Teile des Holzes werden vom Imprägniermittel durchdrungen, d. h. bei Hölzern ohne ausgesprochene Kernbildung, wie der Buche, der ganze Holzkörper, bei Hölzern mit Splint- und Kernholz (z. B. Kiefer, Eiche) nur das erstere. Über Fichte und Tanne sowie die Möglichkeit der Durchtränkung des Kernholzes der Kiefer vgl. oben.

β) Bei den mit heißen Flüssigkeiten arbeitenden Verfahren gelingt es im allgemeinen, das Holz auf Temperaturen zu erwärmen, welche eine weitgehende Sterilisation auch der nicht durchtränkten Holzanteile ermöglichen.

γ) Das Verfahren ist nicht wie das zuvor beschriebene an frisch geschlagenes Holz sowie an eine bestimmte Jahreszeit gebunden, sondern ziemlich allgemein anwendbar und zudem von ganz erheblich kürzerer Dauer. Kieferne Eisenbahnschwellen sind in 2—3, kieferne Telegraphenstangen bzw. Leitungsmaste in $3-5^h$ fertig imprägniert. Zweckmäßig ist es, daß die zu behandelnden Hölzer möglichst lufttrocken sind.

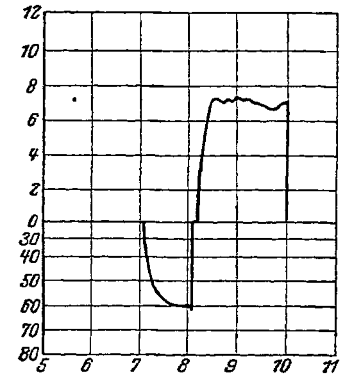


Abb. 37. Arbeitsdiagramm bei der Vollimprägnierung.

Die Aufnahmen an Tränkflüssigkeit, welche bei Anwendung des Vollimprägnierverfahrens erreicht werden, betragen

bei Kiefernholz	rund	300 *kg/m*³
„ Buchenholz	„	350 „
„ Eichenholz	„	100 „

Die Vakuum-Druck-Imprägnierung stammt von Bréant, welcher 1831 diese Methode der Holzkonservierung, auch pneumatisches Verfahren genannt, zuerst anwendete.

Beim Arbeiten mit wässerigen Lösungen der Imprägnierstoffe wird im allgemeinen das Vollimprägnierverfahren benutzt, da es auf einfache Weise eine gute Verteilung der Imprägnierflüssigkeit im Holz gewährleistet. Dem Nachteil, daß man auf deren Menge, unbeschadet der Güte der Durchtränkung, keinerlei Einfluß hat, kann man in diesem Falle einfach dadurch begegnen, daß man die Konzentration der Lösung an wirksamem Imprägnierstoff entsprechend wählt.

Anders liegen jedoch die Verhältnisse bei der Verwendung öliger Imprägnierflüssigkeiten, sofern bereits geringere Mengen von ihnen, als zur Vollimprägnierung nötig sind, genügen, um, entsprechend verteilt, einen wirksamen Holzschutz herbeizuführen. Eine solche ölige Flüssigkeit ist beispielsweise das schwere Steinkohlenteeröl (Kreosotöl), eines der ausgezeichnetsten Holzkonservierungsmittel, welche z. Z. bekannt sind. Seine Benutzung zur Konservierung des Holzes ist auf Moll (1836) und namentlich Bethell (1838) zurückzuführen. In Deutschland wurde das Bethellsche Verfahren im Jahre 1849 durch Julius Rütgers eingeführt.

Infolge der hohen antiseptischen und konservierenden Eigenschaften des Steinkohlenteeröles genügen, falls es entsprechend verteilt ist, bereits etwa 0,33 *kg* pro Schwelle, um beim Laboratoriumsversuch das ganze Splintholz einer normalen kiefernen Eisenbahnschwelle vor den Angriffen holzzerstörender Pilze zu schützen. Zur gleichmäßigen Durchtränkung derselben Schwelle nach dem Vollimprägnierungsverfahren braucht man aber nicht weniger als etwa 30 *kg* Öl! Wenn es nun auch aus verschiedenen Gründen nicht möglich ist, in der Praxis bis auf den im Laboratorium ermittelten Grenzwert zurückzugehen, so lassen sich doch durch entsprechende Wahl des Tränkungsverfahrens ganz bedeutende Ersparnisse an Tränkstoff erreichen, ohne daß dadurch die Güte der Konservierung leidet.

Nicht zu den eigentlichen Sparverfahren in imprägniertechnischem Sinne gehören die zunächst zu erwähnenden Verfahren des BERLINER HOLZ-KONTORS, von POLIFKA-HACKER und von STEIN, welche das Teeröl verdünnen und mit den so erhaltenen Flüssigkeiten nach dem Vollimprägnierverfahren arbeiten. POLIFKA-HACKER (*D. R. P.* 236 199) suchten dadurch an Steinkohlenteeröl zu sparen, daß sie es mit geeigneten Mineralölen mischten. Das Verfahren stellte sich für deutsche Verhältnisse zu teuer und gelangte nicht zur Einführung. Das BERLINER HOLZ-KONTOR (*D. R. P.* 117 263) bewirkte die Teerölverdünnung derart, daß es wässerige Teerölemulsionen herstellte unter Verwendung von Zusatzstoffen (Harzseifenlösungen), welche die Emulgierung begünstigten. Die unter Verwendung dieser Teerölemulsionen erzielten Tränkungsresultate waren nicht immer befriedigend, da die Emulsionen noch zu grob und unbeständig waren. Das Verfahren wurde infolgedessen nur vorübergehend benutzt. Durch die Verwendung homogenisierter Teerölemulsionen (*D. R. P.* 323 648, 331 288 [STEIN]) ist das Emulsionstränkungsverfahren während des Krieges zwar bedeutend vervollkommnet worden, jedoch sind auch hierbei die Resultate bezüglich der Ölverteilung im Holz noch nicht immer gleichmäßig genug, als daß sich das Verfahren allgemein hätte einführen können. In Rußland wird allerdings mit homogenisierten Teerölemulsionen seit dem Jahre 1916 im Großbetrieb gearbeitet.

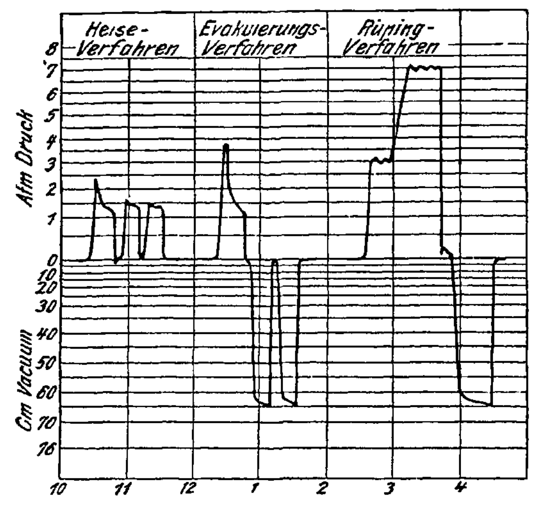


Abb. 38. Verlauf der Druckkurven bei Imprägnierung von Kiefernholz gleicher Beschaffenheit und einer Aufnahme an Teeröl von 60 *kg* pro m^3 nach verschiedenen Sparverfahren.

2. Die Sparverfahren. Sie bezwecken sämtlich, durch geeignete Anwendung der wichtigsten Hilfsmittel der Imprägniertechnik, Vakuum und Druck, nur die Zellwandungen des Holzes, welche den Nährboden für die Holzfeinde darstellen, zu durchtränken, die Zellhohlräume hingegen vom Imprägniermaterial freizuhalten. Die wichtigsten der hierher gehörigen Verfahren sind:

α) Die als HEISE-Verfahren bekanntgewordenen Arbeitsweisen (*D. R. P.* 154 901, 174 678 und 182 408). Diese Sparverfahren wurden vorübergehend im Großbetrieb derart ausgeführt, daß diejenige Menge von Imprägnieröl in das Holz hineingepreßt wurde, welche schließlich in ihm verbleiben sollte. Die Verteilung des Imprägniermittels, welches anfangs nur die äußersten Holzschichten erfüllte, erfolgte sodann mittels Preßluft (vgl. Abb. 38).

β) Das sog. Evakuierungs- oder NORTHEIMER-Verfahren (*D. R. P.* 212 911, HÜLSBERG & CIE.). Dieses ebenfalls vorübergehend in der Praxis angewendete Verfahren benutzte die normalerweise das Holz erfüllenden Luftmengen, um den Überschuß an Imprägniermaterial, welcher zunächst in das Holz hineingepreßt wurde, nachträglich wieder zu entfernen. Um die Ausdehnung der Luft nach Möglichkeit zu unterstützen, wurde das Holz nach dem Entfernen des Imprägniermittels aus dem Zylinder einem ein- bzw. mehrmaligen hohen Vakuum ausgesetzt (vgl. Abb. 38).

Während man bei Ausführung des HEISE-Verfahrens in eine normale kieferne Eisenbahnschwelle nur 7 *kg* Teeröl, d. h. die endgültig im Holz verbleibende Menge, hineinzupressen pflegte, konnte man bei gleicher Endaufnahme und Anwendung des Evakuierungsverfahrens vorübergehend etwa 10 *kg* Öl der Schwelle zuführen, da die überschüssigen 3 *kg* Öl dem Holz durch die Vakuumbehandlung wieder

entzogen werden konnten. In beiden Fällen waren jedoch die in das Holz gebrachten Ölmengen nur gering, und der Druck, welcher beim Hineinpressen dieser Flüssigkeitsmengen erreicht wurde, war zu niedrig, um regelmäßig eine befriedigende Verteilung des Tränkmittels im Holz zu gewährleisten. Einer willkürlichen Steigerung des Druckes zwecks Herbeiführung einer besseren Verteilung des Imprägnierstoffes waren aber durch die gewünschte Beschränkung der Ölaufnahme Grenzen gesetzt.

Die beste Gewähr für eine einwandfreie Durchtränkung würde ein Verfahren geben, welches bei obiger Endaufnahme vorübergehend so viel Imprägniermittel in das Holz hineinzupressen gestattet, daß zunächst einmal alle überhaupt durchtränkbaren Holzteile mit dem Imprägniermittel angefüllt werden.

Das Imprägnierverfahren, welches diese Forderung erfüllt und den genannten Übelständen mit Sicherheit abhilft, ist

γ) das RÜPING-Verfahren (*D. R. P.* 138933 [WASSERMANN] und 211042 [HÜLSBERG & CIE.], Erfinder MAX RÜPING), auf welches als z. Z. verbreitetstes Holzimprägnierverfahren etwas näher eingegangen werden soll.

Der Arbeitsvorgang nach RÜPING vollzieht sich folgendermaßen (vgl. Abb. 39).

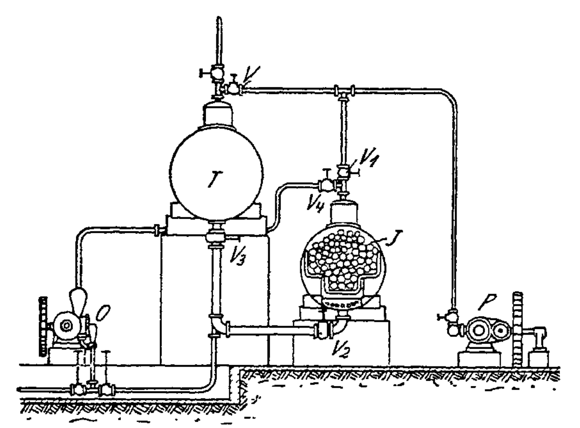


Abb. 39. Schematisches Bild einer Imprägnieranlage nach RÜPING. *O* Ölpumpe; *J* Imprägnierzylinder; *P* kombinierte Druck und Vakuumpumpe; *T* Vorratsgefäß für Öl; $V - V_4$ Ventile.

Die möglichst lufttrockenen Hölzer (nasse Hölzer müssen einer Vorbehandlung unterworfen werden zwecks Trocknung, z. B. nach *D. R. P.* 282777) werden im Imprägnierzylinder *J* einem Luftdruck von $1/2$ bis höchstens 4 *Atm.* so lange ausgesetzt, bis sämtliche Zellen des Holzes mit Luft von diesem Druck erfüllt sind. Zu diesem Zwecke wird Preßluft in den Imprägnierzylinder *J* gedrückt, wobei die in der Luftverbindungsleitung zwischen Zylinder und Imprägniermittelvorratsgefäß *T* liegenden Ventile *V* und V_1 geöffnet, die Ventile V_2, V_3 und V_4 aber geschlossen sind. Imprägnierzylinder *J* und Vorratsgefäß *T* stehen also während dieses Teiles des Verfahrens unter dem gleichen Luftdruck. Alsdann werden die Ventile V_2 und V_3 geöffnet, so daß die Imprägnierflüssigkeit in den Zylinder *J* fließt, bis er völlig gefüllt ist. Dadurch wird gleichzeitig die Druckluft, welche anfangs das Holz umspülte, allmählich in das Vorratsgefäß *T* gedrückt. Nach diesem ersten Teil des Tränkprozesses ist also das Holz vollkommen von Imprägnierflüssigkeit umgeben, während seine Zellhohlräume mit Druckluft gefüllt sind, die vorläufig noch das Eindringen des Imprägniermittels in das Holz verhindert. Nunmehr werden die Ventile V_1 und V_2 geschlossen und nach Öffnen des Ventils V_4 der Druck im Zylinder, je nach Art und Beschaffenheit des Holzes, zumeist auf 6–8 *Atm.* gesteigert, indem man aus dem Vorratsgefäß *T* oder einem besonderen Meßgefäß Imprägnierflüssigkeit in den Zylinder nachdrückt. Unter diesem erhöhten Druck durchdringt der Tränkstoff alle überhaupt durchtränkbaren Teile des Holzes. Dabei wird die in den Zellräumen enthaltene Druckluft weiter zusammengepreßt. Hat das Holz so viel Imprägnierflüssigkeit aufgenommen, daß eine gute Durchtränkung als sicher angesehen werden kann, so wird der Druck aufgehoben und die Imprägnierflüssigkeit wieder in den Vorratsbehälter befördert. Die Folge davon ist, daß die in den Zellräumen vorhandene Druckluft sich ausdehnt und das Imprägniermittel, soweit es nicht von den Zellwandungen aufgesaugt wurde, wieder aus dem Holz

hinausbefördert. Um das Wiederaustreten des überschüssig in das Holz eingeführten Imprägniermittels zu erleichtern und zu beschleunigen, wird nunmehr im Zylinder ein möglichst hohes Vakuum erzeugt und einige Zeit lang unterhalten.

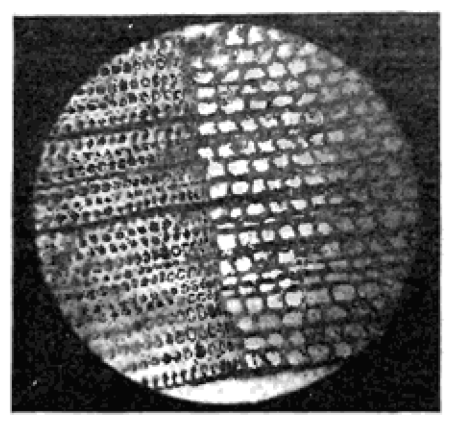


Abb. 40. Kiefer, Querschnitt, 90fache Vergrößerung.

Es verbleibt somit schließlich in dem Holz nicht mehr Imprägnierflüssigkeit, als zum Durchtränken der Zellwände notwendig ist (vgl. Abb. 40). Auf den Schutz dieser Teile des Holzes, welche den Nährboden für die Holzzerstörer bilden, kommt es aber lediglich an.

Der geltenden Reichsbahnvorschrift zufolge hat die Teerölaufnahme zu betragen bei:

Kiefernholz	etwa	63 kg/m^3
Buchenholz	„	145 „
Eichenholz	„	45 „

Abweichungen von diesen Sollaufnahmen bis zu ± 15% sind zulässig.

Je nach der Art des zu imprägnierenden Holzes erfolgt die Ausführung des RÜPING-Verfahrens. Die Abb. 41 stellt z. B. das schematische Diagramm dar, welches für Kiefernholz die von der DEUTSCHEN REICHSBAHN festgelegten Maximal- und Minimaldruckverhältnisse angibt.

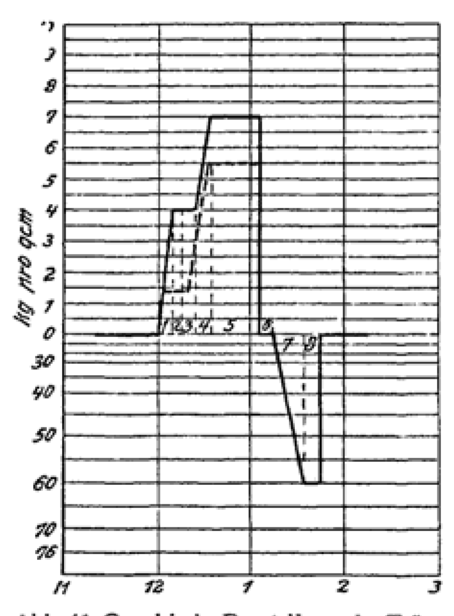


Abb. 41. Graphische Darstellung der Tränkung von kiefernen Hölzern nach dem einfachen RÜPING-Verfahren.

1. Luftdruck $\frac{\text{min. } 1^1/_2}{\text{max. } 4}$ *Atm.* herstellen.
2. Luftdruck halten, minimal 5′.
3. Füllen des Tränkkessels mit Öl unter Beibehaltung des Luftdrucks.
4. Öldruck $\frac{\text{min. } 5^1/_2}{\text{max. } 7}$ *Atm.* herstellen.
5. Öldruck minimal 30′ halten; Temperatur im Ölvorwärmer minimal 70°, maximal 100°.
6. Öl ablassen.
7. Vakuum von minimal 60 *cm* erzeugen.
8. Vakuum von 60 *cm* minimal 10′ halten.

Auch mittels zerstäubten bzw. in Dampfform übergeführten Imprägnieröles hat man vorgeschlagen, das Holz zu behandeln. Das älteste der hierher gehörigen Verfahren stammt von BLYTHE (*D. R. P.* 2175 und 10423). Er verwendete ein Gemisch von Steinkohlenteeröl und Wasserdampf. Ein anderes Sparverfahren dieser Art wurde 1905/06 der *Bamag* (*D. R. P.* 189 232 und 195 878) geschützt. Es besteht darin, daß man das Holz mit teerölhaltigen Gasen behandelt. Da beide Verfahren in der Technik keine Anwendung gefunden haben, soll hier nicht weiter auf sie eingegangen werden.

Ein neueres Verfahren zur Einführung von Konservierungsstoffen in das Holz, welches ohne Anwendung von Druckkesseln arbeitet, ist das Impfstich-Verfahren des FRANKEN-WERKES, ELEKTRIZITÄTSGESELLSCHAFT M. B. H., Bad Kissingen (*D. R. P.* 352 963). Es dient besonders zum Schutze der Erdzone von Telegraphenstangen und Leitungsmasten und wird derart ausgeführt, daß mit Hilfe hohlnadelartiger Einstichwerkzeuge im Holz bis zu 6 *cm* tiefe Schlitze erzeugt werden. Die zur Ausführung des Verfahrens benutzten Impfmaschinen sind so konstruiert, daß beim Zurückziehen der Impfnadeln aus dem Holz der Konservierungsstoff (ein wasserlösliches Imprägniersalzgemisch in Pastenform) durch die Bohrung der Nadeln in den Schlitz eingespritzt wird. Die Verteilung der so im Holz angelegten Impfladungen soll durch Osmose im Laufe der Zeit erfolgen. Das Verfahren besitzt den großen Nachteil, daß keine gleichmäßige Durchtränkung des Holzes, wie beim Kesseldruckverfahren,

stattfindet und daß es sich aus wirtschaftlichen Gründen darauf beschränken muß, nur die besonders gefährdeten Teile der Hölzer zu behandeln, bei Stangen und Masten also beispielsweise zumeist nur die Übergangszone von Erde zu Luft. Als Nachbehandlungsverfahren bereits verbauter Stangen und Maste (z. B. roher oder kyanisierter Stangen) ist es von gewisser Bedeutung.

Ein älteres Verfahren ähnlicher Art, welches schwer durchtränkbare Hölzer (Fichte, Tanne) dadurch künstlich aufschließt, daß es sie maschinell ansticht, ist das Stechverfahren von HALTENBERGER und BERDENICH (*D. R. P.* 280 110 und 283 522). Es schafft künstliche Zugangswege für die Tränkstoffe senkrecht zur Wachstumsrichtung des Holzes und dient als Vorbereitungsverfahren für die eigentliche Tränkung.

In allerletzter Zeit hat man ferner vorgeschlagen, in Telegraphenstangen und Leitungsmaste den Schutzstoff überhaupt nicht mehr einzulagern, sondern lediglich eine mit einer Zwischenfüllung von wasserlöslichen Imprägniersalzen versehene Stoffbandage aus wasserdurchlässigem Gewebe um die besonders durch Pilzangriffe gefährdete Übergangszone der rohen Stangen von Erde zu Luft herumzuwickeln. Ferner soll das Zopfende der Hölzer mit einer nach gleichen Gesichtspunkten hergestellten Schutzkappe versehen werden. Bei eintretender Durchfeuchtung der Bandagen und des Holzes soll dann infolge capillarer Kräfte die Wanderung der Schutzstoffe in das Holz hinein stattfinden. Hinsichtlich Zuverlässigkeit und Wirkungsgrad kann dieses Verfahren natürlich nicht mit dem sachgemäß arbeitenden Kesseldruck- und Eintauchverfahren verglichen werden. Seine Anwendung wird also nur dann, wenn nach Lage der Dinge die übliche Konservierung durch bestmögliche Durchtränkung des Holzes mit Schutzstoffen nicht durchführbar ist, in Betracht kommen, desgleichen für die Nachbehandlung bereits eingebauter Stangen und Maste.

Man hat schließlich schon verhältnismäßig früh versucht, auch den elektrischen Strom für die Konservierung des Holzes nutzbar zu machen. Die bekanntesten Vorschläge dieser Art stammen von ONCKEN (*D. R. P.* 59830) und NODON (*D. R. P.* 96772 und 109 534). Irgend eine praktische Bedeutung haben sie bis heute nicht gewonnen.

II. Die Konservierungsmittel.

Die für die Zwecke der Holzkonservierung zu verwendenden Stoffe müssen eine Reihe von Forderungen erfüllen, wenn ihre Anwendung den gewünschten Erfolg ergeben soll. Sie müssen:

1. hohe antiseptische Kraft gegenüber den Holzschädlingen besitzen,
2. dauernd im Holz wirksam bleiben, also keine chemischen Umwandlungen erleiden, welche ihre konservierenden Eigenschaften ungünstig beeinflussen, und schwer auswaschbar und verdunstbar sein,
3. die physikalischen Eigenschaften des Holzes nicht ungünstig beeinflussen,
4. sich indifferent gegen Metalle, insbesondere gegen Eisen verhalten,
5. bei entsprechend vorsichtigem Arbeiten unschädlich für den menschlichen Organismus sein und
6. eine wirtschaftliche Anwendung ermöglichen.

Es ist somit durchaus nicht jeder beliebige Giftstoff als Holzkonservierungsmittel zu gebrauchen. Ehe man neue Imprägniermittel in der Praxis anwendet, muß man zunächst ihre pilzwidrige Kraft sowie ihre Auslaugbarkeit, Verdunstbarkeit u. s. w. durch Laboratoriumsversuche ermitteln.

Die Zahl der im Laufe der Zeit für Holzkonservierungszwecke empfohlenen und angewendeten Stoffe ist sehr groß. Als wirklich brauchbar haben sich jedoch nur verhältnismäßig wenige erwiesen.

A. Spezifische Anstrichmittel.

Sie werden teils unter den ihnen zukommenden Namen, teils als Spezialpräparate unter besonderen Bezeichnungen in den Handel gebracht.

Zur ersten Gruppe gehört z. B. das in gewissen Fällen ganz vorzügliche Dienste leistende Steinkohlenteerdestillat Carbolineum (Bd. III, 107). Es wird seit einigen Jahren auch als farbiges Carbolineum, z. B. seitens der RÜTGERSWERKE-A.-G., Berlin, in allen möglichen lichtechten Farbtönen in den Handel gebracht.

Von den vielen Präparaten, welche unter besonderem Namen verkauft werden, seien folgende genannt:

Barol (*D. R. P.* 121 901, CHEM. FABRIK NÖRDLINGER, Flörsheim a. Main), ein Carbolineum, in dem ein Kupfersalz aufgelöst ist.

HÖNTSCH-Fluid (*D. R. P.* 239 697, Firma HÖNTSCH, Niedersedlitz), ein Acetonöl.

Von Fluorpräparaten sind zu nennen:

Fluralsil (BRANDER FARBWERKE, Brand-Erbisdorf) und

Sikkuid (GUANOWERKE, Hamburg). Beim Fluralsil handelt es sich um die wässerige, saure Lösung von Kieselfluorzink, beim Sikkuid um eine gleiche Lösung von Kieselfluormagnesium. Beide Flüssigkeiten greifen Metalle an.

Schwermetallsalze werden verwendet bei folgenden Mitteln:

Fungimors (*D. R. P.* 362 301, SCHLESISCHE NUTZHOLZHANDLUNG GRAU & SEIDEL, Chemnitz i. Sachsen), ein Salzgemisch von Quecksilberchlorid und Natriumsulfit, welches als Spezialmittel zur Bekämpfung des Verblauens der wertvolleren kiefernen Schnitthölzer gilt, und

Kulba (*D. R. P.* 228 513, KULBA-WERKE, Groß-Schönau i. Sachsen), eine wässerige Lösung von Natriumzinkat.

Dinitrophenole bzw. ihre Salze sind im Gemisch mit anderen Stoffen enthalten im

Antinonnin (*D. R. P.* 66180 und 72097, *Zus. P.* 72991) der *I. G.*, Raco der Firma AVENARIUS & Co., Hamburg, und Mikrosol H der Firma ROSENZWEIG & BAUMANN, Kassel.

Dinitrophenol im Gemisch mit Fluornatrium wird von der GRUBENHOLZIMPRÄGNIERUNG G. M. B. H., Berlin, als Schwammschutz RÜTGERS in den Handel gebracht.

B. Eigentliche Imprägniermittel.

a) Wasserlösliche Verbindungen. 1. Eines der wirksamsten und für Holzkonservierungszwecke am längsten verwendeten anorganischen Salze ist das Sublimat (Quecksilberchlorid). Wie bereits erwähnt, erfolgt die Behandlung des Holzes mit seinen wässerigen Lösungen zumeist nach dem Eintauchverfahren (Kyanisierung). Die dabei benutzte Lösung ist im allgemeinen 0,66%ig. Über weitere Kyanisierverfahren vgl. S. 153.

Im Hinblick auf den nur unzureichenden Schutz des Holzes, welchen das Eintauch- (Kyanisier-) Verfahren bietet, ist man bestrebt gewesen, Mittel und Wege zu finden, welche gestatten, Salze des Quecksilbers auch nach dem pneumatischen Verfahren in das Holz einzuführen. Das BAYERNWERK FÜR HOLZKONSERVIERUNG, Kitzingen a. Main, führt seit einer Reihe von Jahren die Kesseldrucktränkung des Holzes mit Quecksilberchloridlösung derart durch, daß das rohe Holzmaterial auf einem hölzernen Schlitten in den durch einen Bitumenanstrich gegen den Angriff der Sublimatlösung sorgfältig geschützten eisernen Imprägnierzylinder gefahren wird.

Ein Verfahren der *I. G.* (*Bayer*) ersetzt das aggressive Sublimat durch gegen Metalle indifferente, organische Quecksilberverbindungen, welche das Metall komplex gebunden enthalten. Insbesondere wird die Anwendung des Quecksilberchlorphenols bzw. seiner wasserlöslichen Salze (*Na*-Salz) empfohlen (*D. R. P.* 240 988). Das Verfahren hat eine praktische Bedeutung nicht erlangen können.

2. Namentlich früher viel verwendet wurden die Verbindungen des Kupfers insbesondere Kupfervitriol (vgl. BOUCHERIE-Verfahren). Da dieses Salz, gleich dem Sublimat, nicht ohne weiteres zur Vakuum-Druck-Imprägnierung wegen seiner korrodierenden Eigenschaften gegenüber Eisen verwendet werden kann und im übrigen keine besonders hohen pilztötenden Eigenschaften besitzt, hat man in Deutschland seit einiger Zeit von seiner Verwendung völlig Abstand genommen. Kupfersalze bilden ferner einen Hauptbestandteil der beiden Aczol und Viczsal genannten Imprägniermittel, welche bereits vor dem Kriege von Belgien bzw. Frankreich aus häufig angepriesen wurden. Beide stellen ammoniakalische Kupferzinksalzlösungen dar, denen ein Zusatz von Carbolsäure beigegeben wird (*A. P.* 959 505 von GERLACHE; *D. R. P.* 241 707 von VAN CRANEM). Wegen ihres schädlichen Einflusses auf die Holzfaser sind sie nicht zu empfehlen.

3. Gleich den Kupfersalzen finden auch diejenigen des Zinks heute nur noch eine beschränkte Anwendung (z. B. in Rußland und den Vereinigten Staaten). Zweifellos ist die erstmalig im Jahre 1838 von BURNETT empfohlene Verwendung

des Zinkchlorids in früheren Jahren, als wirksamere Imprägniermittel nur in beschränktem Maße und zu hohen Preisen zur Verfügung standen, den damaligen Ansprüchen durchaus gerecht geworden. Dafür spricht schon der Umstand, daß sich in Mitteleuropa das Zinkchlorid als Holzkonservierungsmittel bis zu Anfang dieses Jahrhunderts halten konnte, in den letzten Jahrzehnten allerdings zumeist im Gemisch mit Steinkohlenteeröl bzw. beim Verfahren der Doppeltränkung mit Chlorzinklösung und Teeröl (vgl. u.). Inzwischen haben sich, veranlaßt durch die Erfolge der Teerölspartränkung, diese Verhältnisse jedoch völlig geändert.

Als Nachteile, welche bei der Verwendung wässeriger Zinkchloridlösungen auftreten, sind zu nennen: die verhältnismäßig schwache pilztötende Kraft des Zinkchlorids[1], seine große Wasserlöslichkeit und die dadurch bedingte Auslaugbarkeit, endlich die Eigenschaft, beim Auflösen in Wasser unter Abscheidung basischer Salze freie Mineralsäure abzuspalten, welche auf die eisernen Armierungsteile der Hölzer sowie indirekt auf die Holzfaser zerstörend einwirkt. Versuche, diesen Übelständen abzuhelfen, sind mehrfach, ohne besonderen Erfolg, gemacht worden.

Eine erhebliche praktische Bedeutung haben vor Einführung der reinen Teeröltränkung diejenigen Vollimprägnierungsverfahren erlangt, welche zwecks Verringerung der Auslaugbarkeit des Zinkchlorids aus dem Holz Mischungen dieser Salzlösung mit Steinkohlenteeröl benutzten bzw. das Holz in einem Arbeitsgange nacheinander zunächst, u. zw. nicht ganz bis zur Sättigung, mit Zinkchloridlösung und dann mit einer kleinen Menge Steinkohlenteeröl tränkten (sog. Doppeltränkung). Die Mischungstränkung mit Zinkchlorid und Teeröl stammt von Julius Rütgers und wurde 1875 in Deutschland erstmalig im Großbetrieb ausgeführt. Sie hatte am Ende des vergangenen Jahrhunderts eine große Verbreitung erlangt. Die Doppeltränkung mit Zinkchloridlösung und Teeröl ist in Preußen in den Jahren 1905/08 zur Konservierung der Buchenschwellen der Staatsbahn angewendet worden.

4. Eisensalze sind in der Imprägniertechnik früher mehrfach benutzt worden; so bedienten sich beispielsweise mehrere der Hasselmannschen und Wolmanschen Imprägnierverfahren dieser Verbindungen. Ferri- und Ferrosalze besitzen aber gleich manchen anderen Metallsalzen den großen Nachteil, in wässeriger Lösung freie Säure abzuspalten und teilweise in unlösliche, basische Verbindungen überzugehen. Zu diesen ungünstigen Eigenschaften kommt weiter der Umstand, daß durch die in der Praxis obwaltenden Verhältnisse (eiserne Gefäße, reduzierend wirkende Holzsubstanzen u. s. w.) die Eisensalze bei Gegenwart des Luftsauerstoffs Eisenhydroxyd abscheiden, welches als Sauerstoffüberträger dient und zur raschen Zermürbung der Holzfaser führt. Bei den schon genannten Hasselmannschen Imprägnierverfahren (*D. R. P.* 96385, 134 178 und 286 115) haben sich, soweit sie mit Eisen- und Aluminiumsalzen arbeiteten, alle diese Übelstände in unangenehmster Weise bemerkbar gemacht.

Auch hier hat man versucht, die schädlichen Wirkungen der freiwerdenden Mineralsäuren (Schwefel- und Salzsäure) auf die Holzsubstanz zu vermeiden, indem man die Säuren durch gleichzeitige Anwendung geeigneter Salze organischer Säuren bzw. flußsaurer Salze abstumpfte. Die betreffenden Verfahren (*D. R. P.* 216 798 bzw. 222 193 [Diamand] und 241 863 [Wolman]) haben indessen nur vorübergehend eine gewisse Bedeutung erlangt.

5. Eine wichtige Rolle auf dem Gebiete der Holzkonservierung spielen seit etwa 20 Jahren die Verbindungen des Fluors. Die erste umfangreichere Anwendung fanden sie in Österreich auf Veranlassung von Malenkovic und Nowotny. In

---

[1] Netzsch, Über den Schutz der Bauhölzer gegen Zerstörung durch Pilze. Südd. Bauzeitg., 22, 172.

Deutschland geht die Anwendung der Salze des Fluors zur Holzkonservierung auf WOLMAN zurück. Zur Anwendung kommt heute vor allem das Natriumfluorid, u. zw. fast ausschließlich im Gemisch mit nitrierten Phenolen und geringen Zusätzen von Stoffen, um den Eisenangriff, welchen die Nitrophenole bzw. ihre Salze allein für sich oder im Gemisch mit Fluornatrium in wässeriger Lösung ausüben, zu verhindern. Die bei weitem wichtigsten Salzgemische dieser Art, welche z. Z. in den Handel kommen, sind Basilit (*D. R. P.* 368 490, *I. G.*, Uerdingen), Triolith und Minolith (*D. R. P.* 299 411 und 300 955, GRUBENHOLZIMPRÄGNIERUNG G. M. B. H., Berlin). Während Basilit aus Dinitrophenolanilin, Natriumfluorid und Zinkfluorid als Eisenschutzmittel besteht, setzt sich Triolith aus Dinitrophenol, Natriumfluorid und Kaliumbichromat als Eisenschutzstoff zusammen. Der für Bergbauzwecke bestimmte Minolith enthält neben den Bestandteilen des Trioliths geeignete Salze, welche die Schwerentflammbarkeit des Holzes bewirken. Die gemeinsame Verwendung von Dinitrophenolen und Fluornatrium hat sich in der Praxis als günstig erwiesen, weil sich beide Konservierungsstoffe in ihren pilzwidrigen und imprägniertechnischen Wirkungen glücklich ergänzen.

Andere nach dem Vorbilde der genannten Salzgemische zusammengesetzte Imprägniersalze sind im Fluorosit (RASCHIG, Ludwigshafen) und im Malenit (*Ö. P.* 91990, BECKER, Wien) zu erblicken.

Das früher in Deutschland gelegentlich von der Holzkonservierungsindustrie verwendete Kieselfluornatrium (*D. R. P.* 176 057, HOETTGER) hat sich gegen die oben genannten Dinitrophenol-Fluornatrium-Gemische nicht auf die Dauer behaupten können. Es ist zwar billig sowie ziemlich wirksam und auch schwer aus dem Holz auslaugbar, hat aber den Nachteil, daß seine wässerigen Lösungen Eisen stark angreifen, und daß es große Mühe bereitet, das Salz während des Imprägniervorganges in genügender Menge im Wasser gelöst zu halten. (Löslichkeit bei 15° 0,6%, bei 100° 2,5%.)

Gute pilzwidrige Kraft wohnt auch den Schwermetallsalzen der Kieselflußsäure inne; doch besitzen ihre wässerigen Lösungen den großen Nachteil, daß sie sauer reagieren und Metalle angreifen. Weder Kieselfluorzink noch Kieselfluormagnesium (vgl. S. 160 Sikkuid und Fluralsil) — die beiden wichtigsten der hier zu nennenden Salze — haben sich aus diesem Grunde in die Technik einführen können.

6. Seit einigen Jahren werden Dinitrophenol und Fluornatrium auch im Gemisch mit geeigneten Arsenverbindungen verwendet, nachdem z. B. durch die Arbeiten der RÜTGERSWERKE bekanntgeworden war, daß diese Verbindungen nicht nur, wie früher allgemein angenommen, stark giftig auf den tierischen Organismus einwirken, sondern auch als starke Gifte für die Holzpilze zu betrachten sind. Das oben genannte Salzgemisch aus Dinitrophenol, Fluornatrium und Natriumarsenit (*D. R. P.* 356 132 und 407 532) wird unter dem Namen Thanalith von der GRUBENHOLZIMPRÄGNIERUNG G. M. B. H., Berlin, in den Handel gebracht und ist besonders für solche Fälle bestimmt, in denen im Freien verbautes Holz den Angriffen von Pilzen und Tieren (Insekten) ausgesetzt ist. In den Tropen sind mit diesem Material bereits gute Erfahrungen gesammelt worden.

7. Die Imprägnierungsmittel, welche angewendet werden, um die Entflammbarkeit des Holzes herabzusetzen, sind unter Flammenschutzmittel (Bd. V, 387) eingehend beschrieben.

b) Imprägnieröle. Eine sehr wichtige Klasse von Holzkonservierungsmitteln bilden die Imprägnieröle. Nach ihrer Herkunft können sie eingeteilt werden in Steinkohlenteeröle, Braunkohlenteeröle, Holz(Torf-)teeröle und Mineralöle.

1. Steinkohlenteer und Steinkohlenteeröle. Der Steinkohlenteer selbst kommt für die Holzimprägnierung nicht in Betracht, da seine Viscosität sowohl

als auch der Gehalt an freiem Kohlenstoff seine befriedigende Verteilung im Holz unmöglich machen. Diese Nachteile des an sich vorzügliche konservierende Eigenschaften aufweisenden Materials werden beseitigt bei der Destillation des Teers. Sie ermöglicht gleichzeitig die Gewinnung einer Anzahl volkswirtschaftlich sehr wertvoller Stoffe, die namentlich wegen ihrer physikalischen Eigenschaften als Holzkonservierungsmittel nicht in Betracht kommen, z. B. Benzol, Toluol, Xylol, Phenol, Kresol, Pyridin, Naphthalin. Unter den Teerdestillaten sind es besonders die schweren, hochsiedenden Fraktionen (Kreosotöle), welche als Holzkonservierungsmittel dienen. Die Zusammensetzung der Imprägnieröle, wie sie heute seitens der Imprägniertechniker gefordert wird, geht unter anderem aus den nachstehenden Bestimmungen der DEUTSCHEN REICHSBAHN hervor:

„Das Teeröl soll reines Steinkohlenteeröl und so zusammengesetzt sein, daß bei der Destillation bis 150° höchstens 3%, bis 200° höchstens 15%, bis 235° höchstens 30% überdestillieren (Thermometerkugel im Dampf). Sein Gehalt an sauren Bestandteilen (carbolsäurehaltigen Stoffen), die in Natronlauge vom *spez. Gew.* 1,15 löslich sind, muß mindestens 3% betragen. Das *spez. Gew.* bei 15° soll zwischen 1,04 bis 1,15 liegen, und das Öl muß bei +40° vollkommen klar sein. Die weiteren Normen sind identisch mit den in Bd. III, 108 unter 7 angegebenen.

2. Braunkohlenteer und Braunkohlenteeröle. Braunkohlenteer selbst ist kaum jemals für Holzimprägnierungen im Großbetrieb benutzt worden, gelegentlich jedoch das eine oder andere der bei seiner Destillation gewonnenen Öle. Außerdem sind auch Braunkohlenteerphenole als Natriumsalze hin und wieder zur Konservierung von Grubenhölzern in den Braunkohlenrevieren verwendet worden. Als ein weiteres Produkt von ähnlicher Zusammensetzung ist das Fresol zu nennen, welches bereits vor dem Kriege von den RIEBECKschen MONTANWERKEN in den Handel gebracht wurde. Eine nennenswerte Anwendung in der Holzkonservierung hat es nicht gefunden.

Im allgemeinen ist man in Fachkreisen heute der Ansicht, daß die Braunkohlenteerprodukte sich in ihrer holzkonservierenden Kraft nicht mit den Steinkohlenteerölen messen können.

3. Holz (Torf-) teer und Holzteeröle. Der bei der trockenen Destillation des Holzes erhaltene Teer ist ein gutes Holzschutzmittel, nachdem er, gegebenenfalls durch Zusatz geeigneter Öle, auf die erforderliche Dünnflüssigkeit gebracht worden ist. Auch Holzteerdestillate können zur Holzkonservierung Verwendung finden. Der Anfall an diesen Stoffen ist aber so gering, daß sie nur von untergeordneter und lokaler Bedeutung für die Erhaltung des Holzes sein können.

Ähnlich wie beim Holzteer liegen die Verhältnisse beim Torfteer. Im Gemisch mit Steinkohlenteeröl wird Torfteer neuerdings in Italien für Holzkonservierungszwecke benutzt.

4. Erdöle. Sie werden allein für sich nicht zur Holzkonservierung verwendet, da sie wenig oder gar nicht fungicid wirken. Beispielsweise zur Streckung des Steinkohlenteeröles finden geeignete Erdölprodukte dagegen Anwendung in solchen Ländern, welche zwar viel Erdöl, aber nicht genug Steinkohlenteeröl zur Imprägnierung ihrer Hölzer besitzen, also z. B. in Rumänien und Rußland, sowie bislang auch in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.

III. Die Gebrauchsdauer des konservierten Holzes, Wirtschaftliches.

In konserviertem Zustande werden unsere einheimischen Hölzer zumeist als Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen bzw. Leitungsmaste, Gruben- und Wasserbauhölzer u. s. w. verwendet.

Über die Gebrauchsdauer der Schwellen, Stangen und Grubenhölzer in rohem und imprägniertem Zustande sowie die unter Zugrundelegung dieser Gebrauchsdauern errechneten Jahreskosten rohen und imprägnierten Holzes geben die folgenden Tabellen Aufschluß:

a) Eisenbahnschwellen.

	Kiefer		Eiche		Buche	
	roh M	imprägniert[1] M.	roh M.	imprägniert[1] M.	roh M.	imprägniert[1] M.
Kosten einer Schwelle I. Klasse (2,6 16/26) frei Verwendungsort in Mitteldeutschland	6,40	8,40	8,70	10,60	6,60	10,–
Einbaukosten	1,70	1,70	1,90	1,90	1,90	1,90
Gesamtkosten	8,10	10,10	10,60	12,50	8,50	11,90
Mittlere Gebrauchsdauer nach statistischen Angaben in Jahren	5	18	13½	25	2½	30
Also Kosten pro Jahr M.	1,62	–,56	–,79	–,50	3,40	–,40

b) Telegraphenstangen.

	Roh M.	Kyanisiert M.	Mit Steinkohlenteeröl imprägniert[1] M.
Kosten einer kiefernen Telegraphenstange von 10 *m* Länge und 15 *cm* Zopfstärke frei Verwendungsort in Mitteldeutschland	15,–	21,–	21,–
Einbaukosten	18,–	18,–	18,–
Gesamtkosten	33,–	39,–	39,–
Mittlere Gebrauchsdauer nach neuester Reichspoststatistik in Jahren	8	14,7	21,3
Also Kosten pro Jahr M.	4,13	2,65	1,83

c) Grubenhölzer.

	Roh M.	Mit fluornatrium- und dinitrophenolhaltigem Salzgemisch imprägniert M.
Kosten für 1 m^3 kiefernes Grubenholz frei Verwendungsort	22,–	30,–
Einbaukosten	26,–	26,–
Gesamtkosten	48,–	56,–
Mittlere Gebrauchsdauer[3] Jahre	1	6
Also Kosten pro Jahr M.	48,–	9,35

[1] Imprägniert mit Steinkohlenteeröl nach Reichsbahnvorschrift (System RÜPING).
[2] Imprägniert nach dem Volltränkungsverfahren.
[3] Je nach dem Verwendungsort schwankt die mittlere Gebrauchsdauer, namentlich der rohen Hölzer, erheblich. Die eingesetzten Zahlen geben in der Praxis häufig ermittelte Durchschnittswerte an.

Ähnliche Beispiele für die auf anderen Gebieten, z. B. im Wasser- und Straßenbau, verwendeten Hölzer zeigen auch dort die unbedingte Wirtschaftlichkeit einer sachgemäßen Konservierung des Holzes.

Literatur: ANDÉS, Das Konservieren des Holzes, Hartleben. Wien 1895. – BOULTON, On the antiseptic treatment of timber. Proc. Inst. Civ. Eng. 1883/84. – BUB-BODMAR-TILGER, Die Konservierung des Holzes in Theorie und Praxis. Parey, Berlin 1922. – BURESCH, Der Schutz des Holzes gegen Fäulnis und sonstiges Verderben. Kuntze, Dresden 1880. – HEINZERLING, Die Konservierung des Holzes. Knapp, Halle (Saale) 1885. – Jahresberichte der AMERICAN WOOD PRESERVERS' ASSOCIATION (1905–1928). – LUNGE-KÖHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1912. – MAHLKE-TROSCHEL, Handbuch der Holzkonservierung. Springer, Berlin 1928. – MALENKOVIC, Die Holzkonservierung im Hochbau. Hartleben, Wien 1907. – MAYER, Chemische Technologie des Holzes. Braunschweig 1872. – NETZSCH, Die Bedeutung der Fluorverbindungen für die Holzkonservierung. Kastner & Callwey, München 1909. – PAULET, Traité de la conservation des bois. Baudry, Paris 1874. – STRASBURGER, Über den Bau und die Verrichtungen der Leitungsbahnen in den Pflanzen. Fischer, Jena 1891. – TUZSON, Anatomische und mykologische Untersuchungen über die Zersetzung und Konservierung des Rotbuchenholzes. Springer, Berlin 1905.

F. Peters.

Holzstoff, mechanischer Holzstoff, Holzschliff, ist ein durch Anpressen von Holz an umlaufende Schleifsteine in Gegenwart von Wasser erzeugtes Gemenge von Faserbündeln, Fasern und Fasertrümmern. Geschieht dieses Schleifen mit Holz im Naturzustande, so heißt das Erzeugnis weißer Holzstoff. Wird das Holz vor dem Schleifen unter Druck gedämpft, so entsteht der sog. braune Holzstoff.

Geschichtliches. 1846 hat der sächsische Weber KELLER in Großenhainichen die Herstellung von Holzschliff durch Schleifarbeit erfunden, nachdem schon 1772 der Prediger SCHÄFFER in Nürnberg Papier aus Holz hergestellt hat. Um die Ausgestaltung der KELLERschen Erfindung hat sich VOELTER in den Jahren 1846–1854 besondere Verdienste erworben. Die Holzschleiferei ist bald zu einer Großindustrie geworden, insbesondere seit in den Vereinigten Staaten sich das sog. Heißschleifen unter hohem Flächendruck einbürgerte. Die ersten Versuche zur Herstellung von Braunholz haben KNOX und LYMAN im Jahre 1862 durchgeführt. Braunschliff wurde nach einem Geheimverfahren von BEHREND in Varzin in den Jahren 1867–1872, unabhängig davon auch von MAYH im Jahre 1872 hergestellt.

Schleifholzsorten: Zur Herstellung von Holzschliff steht in Deutschland in erster Linie das Fichtenholz (Abies excelsa) in Verwendung. Fichtenholz liefert ein gelblichweiß gefärbtes Erzeugnis von mittlerer Weichheit. Neben der Fichte wird Tanne (Abies pectinata) zu einem weiß bis schwach rötlich gefärbten Fasergemenge verschliffen. Die Fasern sind jedoch spröder als diejenigen der Fichte. Auch Kiefer (Pinus silvestris) wird verarbeitet; die Farbe des Schliffes ist rötlich, die Fasern sind aber lang und zäh. Kiefer ist besonders für braunen Holzstoff das geeignete Rohmaterial. Endlich kommt noch die Aspe (Populus tremula) oder Pappel in Betracht, die sehr weichen und weißen Schliff liefert. Bei den genannten Nadelholzarten sind die fest miteinander verwachsenen und verkitteten, auf beiden Seiten zugespitzten Zellen von etwa 1–4 *mm* Länge und 0,02–0,07 *mm* Breite. Die Laubholzzellen von der Aspe sind erheblich kürzer; sie messen nur 0,2–1 *mm* Länge und sind auch weniger breit (0,01–0,04 *mm*).

Das Holz der Buche (fagus silvatica) ist in Rücksicht auf seine Farbe, die große Festigkeit und die Kürze der Fasern für die Holzstoffherstellung nicht geeignet. Holz, welches für Schleifzwecke bestimmt ist, soll möglichst frisch verarbeitet werden, da mit zunehmendem Lageralter die Güte des Erzeugnisses stark zurückgeht. Natürlich ist auch die Holzqualität von Einfluß, die je nach dem Standort hinsichtlich der Dichte oder Schwammigkeit und anderen Sondereigenschaften stark schwanken kann.

Entrindung und Schälung. Das zur Herstellung von Schliff bestimmte Holz muß vor der Verarbeitung sauber entrindet und geputzt sein, wenn ein reiner Schliff erzielt werden soll. Selbst wenn ein Entrinden schon im Walde stattgefunden hat, muß in der Holzschleiferei noch nachgeputzt werden, um Bastreste und Schmutzteilchen zu entfernen. Zur Schleifarbeit werden möglichst gerade gewachsene 40–80jährige Hölzer von 7–20 *cm* Durchmesser verwendet. Stärkere Stämme werden gespalten. Die Länge der Holzrollen, wie sie zum Schleifen Verwendung finden, ist je nach der Breite der Schleifsteine verschieden und beträgt durchschnittlich 0,5–2 *m*. Längere Holzrollen werden auf Kreissägen zerteilt. Die Schälarbeit kann entweder von Hand oder mit Maschinen vorgenommen werden. Je nach der Geradwüchsigkeit des Holzes, der Geschicklichkeit der Arbeiter und der Maschinenkonstruktion ist der Verlust an gesundem Holz beim Schleifen verschieden. Er schwankt dem Gewicht nach zwischen etwa 8–18%. Dem Raum nach muß mit einem Verlust von etwa 15% gerechnet werden. Die Äste werden nach Möglichkeit ausgebohrt, da die sehr harte Astsubstanz die gleichmäßige Schleifarbeit beeinträchtigt und das gewonnene Erzeugnis verunreinigt.

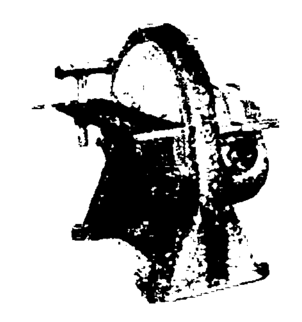


Abb. 42. Schnellschäler der Maschinenfabrik A. BEZNER, Ravensburg.

Zur Verringerung der Holzverluste beim Schälen sind in neuester Zeit an Stelle der mit rotierenden Messern arbeitenden Schälmaschinen (Abb. 42) die

Entrindungstrommeln in Gebrauch gekommen. Durch gegenseitige Reibung der Stämme aneinander werden Rinden- und Bastreste losgelöst, wodurch der Verlust an Holz auf wenige Prozent verringert werden kann. Zur Entrindung in den Entrindungstrommeln, von denen sich diejenige von THORNE (Abb. 43[1]) rasch eingeführt hat, eignet sich besonders gut geflößtes Holz, während lufttrocken gelagertes Holz insofern Schwierigkeiten machen kann, als abgeriebene Rindenteilchen in die Windrisse des Holzstückes gespült werden und so der weiße Holzstoff durch braune Rindenteilchen verunreinigt werden kann.

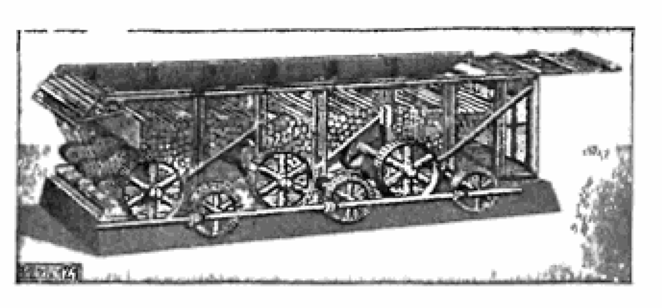


Abb. 43. THORNE-Schälmaschine.

Schleifsteine. Zur Schleifarbeit dienen Quarzsandsteine von mittlerem Korn (etwa 0,1—2 *mm* Korngröße), wie solche insbesondere im Elbsandsteingebirge bei Pirna gebrochen werden. Die Steine erhalten eine Breite bis zu 1700 *mm* bei einem Durchmesser bis zu 2500 *mm*. Neuerdings stellt man auch Kunststeine her. Sorgfältig sortierte scharfkantige Sandkörner werden durch ein Bindemittel in Steinmasse verwandelt. Nur der Mantel des Schleifsteines wird aus Kunststeinmasse angefertigt; der Kern, der die Achse aufnimmt, besteht aus Beton. Solche Kunstsandsteine, z. B. die Herkules-Steine von O. SCHMIDT, Dresden, leisten gleiches wie Natursteine, sind aber infolge eingelegter Eisenbänder betriebssicherer als diese, springen nicht so leicht. Durch die Schleifarbeit verlieren die Schleifsteine ihre Rauhigkeit. Sie müssen daher von Zeit zu Zeit nachgeschärft werden, was entweder von Hand geschieht oder auch in besonderen Maschinen ausgeführt werden kann.

Schleifvorgang. Die Holzstücke werden mit ihrer Achse parallel zur Schleifsteinachse an den Steinumfang angepreßt, derart, daß das elastische Holz in die Vertiefungen zwischen den Sandkörnern eingepreßt wird. Die Quarzkörner greifen also senkrecht zum Faserverlauf des Holzes an: Querschleifen. Man hat auch die Holzstücke mit dem Faserverlauf parallel oder diagonal zur Bewegungsrichtung der ritzenden Quarzkörner gebracht: Längsschleifen oder Diagonalschleifen. Von diesen verschiedenen Schleifarten ist aber die Querschleiferei die wirtschaftlichste und wird am häufigsten angewendet, da sie am sparsamsten im Kraftverbrauch ist. Die Umfangsgeschwindigkeit der Steine ist bei 150—250 Umdrehungen in der Minute recht bedeutend. Es werden in der Sekunde 7—18 *m* erreicht. Der Vorschub des Holzes hängt sehr vom Preßdruck ab, beträgt aber selbst bei hohem Druck nur etwa 5 *mm* in der Minute. Die Ausbeute an Holzschliff für ein Festmeter Holz mit 536 *kg* Gewicht bei der Fichte z. B. beträgt etwa 360 *kg* bei einem Druck von etwa 3—4 *kg* für 1 cm^2. Bei geringerem Flächendruck ist sie geringer. Der erforderliche Druck wird entweder hydraulisch oder durch Kettenzahnradgetriebe erzeugt.

Schleifmaschinen. An einem Stein sind 3—5 Preßkästen angebracht. Die Wirkungsweise dieses Schleifers ist aus der Abb. 44 ersichtlich. Bei Apparaten neuerer Bauart wird das Holz aus Magazinen den Preßkästen selbsttätig zugeführt (Magazinschleifer). Es hat sich wirtschaftlich bewährt, sehr große Kräfte, z. B. 500—1000 *PS* und mehr, auf einen Stein zu übertragen. Ein derartiger Großkraftschleifer vermag in 24^h 12000 *kg* Schliff oder mehr zu liefern. Als Antrieb dient Wasser- oder Dampfkraft. Im letzteren Falle hat sich direkte Kupplung eines Elektromotors mit dem Stein auf einer Achse als vorteilhaft erwiesen. In neuester

[1] Vgl. NIETHAMMER, *Papierfabrikant* 27, 599 [1929].

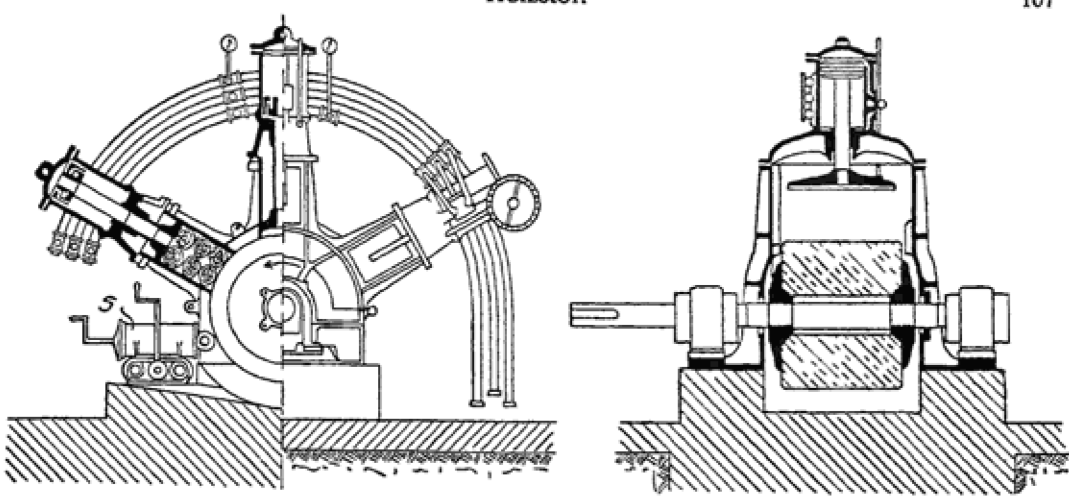


Abb. 44. Hydraulischer Großkraftschleifer mit 3 Pressen für 1 *m* Schleifbreite der A.-G. AMME, GIESECKE & KONEGEN, Braunschweig. *S* Steinscharfmaschine.

Zeit treten an Stelle der Magazinschleifer die VOITHschen Stetigschleifer (Abb. 45), bei welchen das Anpressen des Holzes nicht mehr durch hydraulischen Druck, sondern, wie schon erwähnt, durch Kettenzahnradgetriebe geschieht.

Wasserzufuhr. Bei der Schleifarbeit wird Wasser zugeführt. Ist die Wassermenge sehr groß — etwa 150fache Verdünnung —, so findet eine merkliche Erwärmung des vom Holzkörper losgelösten Holzfaserbreies nicht statt, man spricht dann vom sog. Kaltschliff. Ist aber die Wassermenge gering — 20- bis 40fache Verdünnung —, so verläßt der Stoffbrei warm (30—50°) bis zur Höchsttemperatur von etwa 70—80° den Stein: Warm- oder Heißschliff. Diese Temperaturen des Stoffbreies entsprechen aller Wahrscheinlichkeit nach nicht denjenigen zwischen Stein und Holz. Diese sind sicherlich viel höher. Nach KIRCHNER kommt Dampfbildung an der Steinoberfläche, ja Verdampfung des Wassers im Faserinnern in Frage. Der Dampf hilft die Faser lockern und absprengen, so daß man beim Heißschliff zahlreichere und längere Einzelfasern, aber weniger Fasertrümmer erhält als beim Kaltschliff. Für Heiß- und Kaltschliff ist weniger die Temperatur des Stoffbreies als die Höhe des Flächendruckes maßgebend. Mit Zunahme dieses Druckes, der praktisch zwischen 0,3—3, ja 5 *kg* für 1 cm^2 schwankt, wächst zunächst die günstige mechanische und chemische Aufschließung der Holzmasse, bis bei zu hohem Druck eine Zertrümmerung und Verschmierung der losgelösten Fasermasse einsetzt. Die

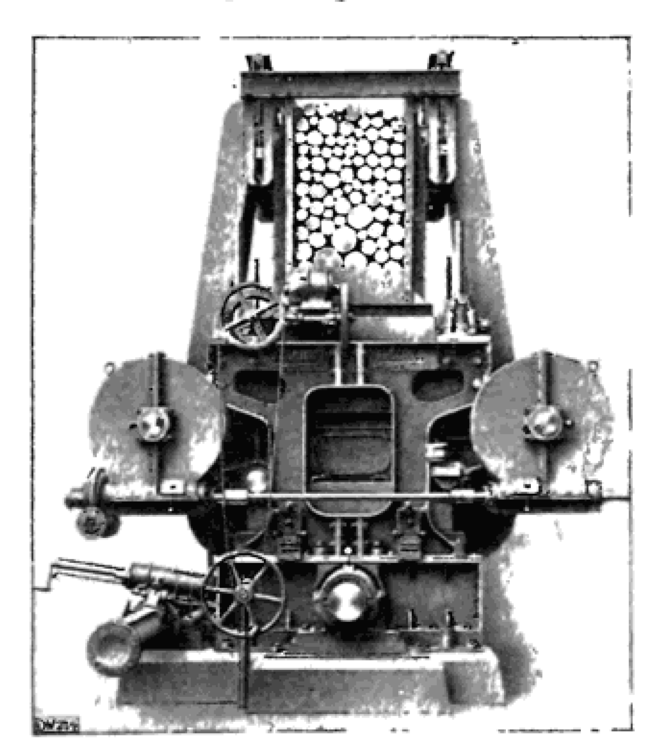


Abb 45. Stetigschleifer von J. M. VOITH, Heidenheim.

verkittenden Substanzen werden teilweise durch Hydrolyse in Lösung übergeführt, so daß man von einem gewissen chemischen Aufschluß beim Heißschliff wird sprechen dürfen. Zweckmäßig „watet" beim Schleifen der Stein im losgerissenen Faserbrei; er erfährt dadurch eine Reinigung und wird vor der Verschmierung bewahrt.

Kraftbedarf. Die zum Schleifen erforderliche Kraft ist sehr erheblich. 100 *kg* Holzschliff brauchen zur Herstellung während 24h die Aufwendung von etwa 5—7 *PS* und bei feinen Schliffsorten noch weit mehr. Fast die Hälfte der aufzuwendenden Kraft wird infolge der Reibung, wenigstens bei niederen Flächendrucken, in Wärme umgewandelt; der Rest dient zum Schneiden, Quetschen und Abschurfen der Holzfasern und zur weiteren Verfeinerung der schon losgelösten, vom Stein aber mitgenommenen Fasern.

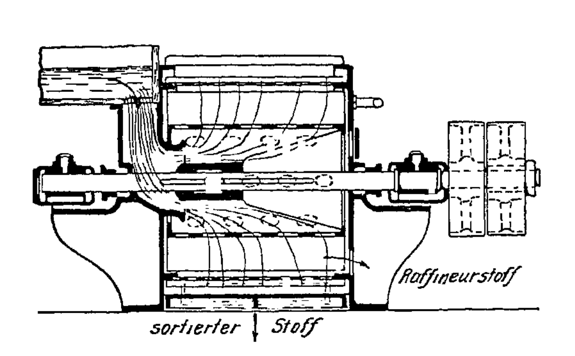
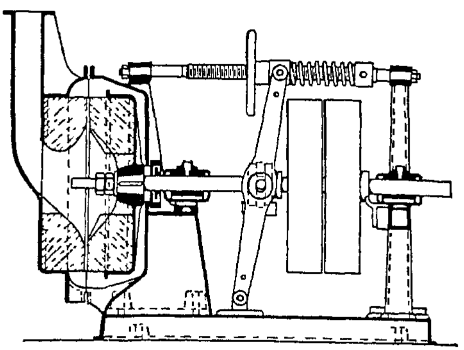
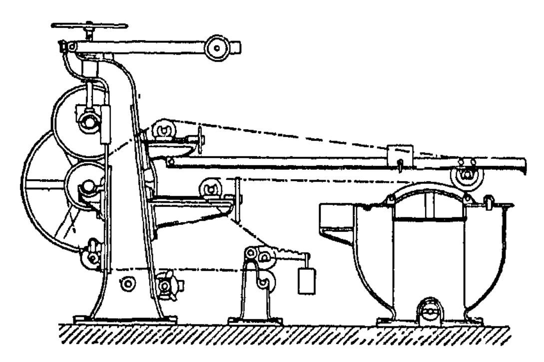


Abb. 46. Rotierende Sortiermaschine der A.-G. AMME, GIESECKE & KONEGEN, Braunschweig.


Abb. 47. Raffineur mit liegender Welle der A.-G. AMME, GIESECKE & KONEGEN, Braunschweig.

Sortierung. Der vom Schleifer kommende Stoffbrei wird durch Splitterfänger, Bleche mit feinen Schlitzen, von losgerissenen Splittern befreit und hierauf nach gehöriger Verdünnung den Sortierern zugeführt, in denen durch Siebe der grobe Stoff vom feinen getrennt wird (Abb. 46). Der feine Stoff tritt durch das Sieb hindurch, der grobe Stoff wird aus dem Innern des Siebes gesondert abgeführt. Er erfährt in den sog. Raffineuren (Abb. 47) — Mahlgängen mit einem festen und einem bewegten Stein (Steinmaterial Sandstein, neuerdings auch vielfach Basaltlava vom Rhein) — eine nachträgliche Zerkleinerung, um dann aufs neue den Schleudersortierer zu passieren.


Abb. 48. Entwässerungsmaschine der MASCHINENBAU-A. G. VORM. STARKE & HOFFMANN, Hirschberg i. Schl.

Entwässerung. Der sortierte Stoffbrei wird nunmehr auf Entwässerungsmaschinen (Abb. 48), meist auf Zylindersiebmaschinen, vom Wasser nach Möglichkeit befreit.

Ein in den Stoffbrei eintauchender und umlaufender, mit Drahtgaze bespannter Zylinder nimmt, da für Ablauf von Wasser aus dem Zylinderinnern gesorgt wird, bei der Umdrehung eine Faserschicht aus dem Brei mit empor. Diese Schicht wird von einem Filz ohne Ende abgestreift und einer Presse zugeführt, aus welcher der Stoff mit etwa 33% Trockengehalt hervorgeht. Durch hydraulische Pressen kann man den Trockengehalt bis auf 45—50% erhöhen.

Völlige Austrocknung wird nur in seltenen Fällen trotz der möglichen hohen Frachtersparnis angewendet, weil der völlig trockene Schliff nur sehr schwer und unter teilweiser Zertrümmerung der ohnehin schon sehr kurzen Fasern wieder in Breiform gebracht werden kann. Je nachdem das Wasser der Entwässerungsmaschine einen Kreisprozeß durchmacht oder abfließt, stellt sich der Gesamtwasser-

bedarf für 100 *kg* Schliff auf 450—900 *kg* Wasser. Die gelbliche Farbe des Holzschliffs kann durch eine Behandlung mit Natriumbisulfitlösung oder Calciumbisulfitlösung, die man zweckmäßig auf die sich in der Entwässerungsmaschine bildenden Faserfilze auftropfen läßt, aufgehellt werden. Beständig ist jedoch diese Art Bleiche nicht.

Holzstoffsorten. Je nach der Holzart, dem Lageralter, der Steinschärfung, dem Pressendruck, der Menge des zugeführten Wassers u. s. w. entstehen bei der Schleifarbeit verschiedene Schliffsorten, deren jede für bestimmte Papiersorten vor anderen den Vorzug verdient. Diese Schliffsorten unterscheiden sich durch den verschiedenen prozentualen Gehalt an Faserbündeln, gesunden Fasern, Fasertrümmern und Fasermehl bzw. Faserschleim. Von dem Fasermehl wird ein erheblicher Teil durch die filtrierende Wirkung der gröberen Fasern im Holzstoff zurückgehalten. Die Güte eines Holzstoffes ist bis zu einem gewissen Grade von dem Gehalt an Fasermehl abhängig (Per Klem, *Papierfabrikant* 27, 443 [1929]).


Abb. 49. Holzschliff.

Untersuchung des Holzstoffes: Die Qualitätsprüfung des Stoffes kann während des Betriebes durch optische Beobachtung der Projektionsbilder geschehen, welche den Gehalt an Fasersplittern, Faserbündeln, Fasertrümmern und normalen Fasern kontinuierlich erkennen lassen. Man unterscheidet röschen und schmierigen Stoff. Je mehr Schleim der Stoff enthält, umso schmieriger ist er. Von Bedeutung für die Güte des Holzstoffes ist auch die Farbe und der Harzgehalt. Die Abb. 49 läßt die verschiedenartigen Bestandteile des Holzstoffes erkennen.

Der Holzstoff kommt in feuchten Pappenwickeln oder in trockenen Bogen in den Handel. Jedoch ist, wie schon erwähnt, der getrocknete Stoff von minderer Güte. Die optische Prüfung wird nicht nur im Betrieb, sondern auch für den fertigen Holzstoff angewandt.

Für den Handel mit fertigem Holzschliff ist der Wassergehalt von größter Bedeutung, da, wie erwähnt, der Schliff fast ausschließlich in Form feuchter Pappen zur Verwendung gelangt. Nach möglichst sorgfältiger Probenahme aus äußeren und inneren Schichten der Holzschliffballen wird eine Probe von 100 oder 500 *g* bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dem gefundenen Wert werden zur Ermittlung des lufttrockenen Gewichtes 12% hinzugerechnet.

Holzschliff kann im Gemisch mit anderen Fasern an der Gelbfärbung mit Anilinsulfat oder Rotfärbung mit Phloroglucin-Salzsäure erkannt werden. Aus der Farbtiefe dieser Rotfärbung kann man Schlüsse auf die in einem Papier enthaltene Holzschliffmenge ziehen.


Abb. 50. Braunkaltschliff.

Braunholzstoff. Zur Erzeugung des eingangs erwähnten Braunschliffs wird das Holz vor dem Schleifen mit Wasserdampf oder kochendem Wasser unter Druck behandelt. Zweck dieser Vorbehandlung ist die Erzielung weicherer, geschmeidigerer und längerer Fasern und möglichste Vermeidung der Entstehung von Fasertrümmern. Die Druckerhitzung mit Dampf scheint eine Lockerung bzw. Lösung der die Holzzellen verkittenden Stoffe zu bewirken. Das *spez. Gew.* des Holzes wird geringer; der Gewichtsverlust ist recht erheblich und beträgt 15—20%. Allerdings beträgt dieser Verlust im eigentlichen Dämpfprozeß nur 5—8%; er erhöht sich erst beim nachherigen Schleifen auf den angegebenen hohen Betrag, so daß wohl ein Lösen vielleicht zuckerartiger Stoffe oder ein Fortschwemmen feinster, brüchig und mürbe gewordener Holzmaterie seine Ursache ist (Abb. 50).

Eine Minderung des Kraftaufwandes hat die Dämpfung nicht zur Folge; im Gegenteil beobachtet man einen recht erheblichen Mehrverbrauch an Kraft, für 100 *kg*

in 24^h 8—9 *PS* gegen 5—7 *PS* bei Weißschliff. Auch die Ausbeute sinkt, je nach dem Dämpfdruck, mehr oder weniger; bei einem geringen Dämpfdruck von 1,4 *Atm.* z. B. um 9 %, bei hohem Dämpfdruck von 4 *Atm.* um 31 % bei einer etwa 10stündigen Dämpfung.

Diese Nachteile werden aufgewogen durch die Güte des erzeugten Schliffes. Die Festigkeit der aus Braunschliff hergestellten Pappe ist sehr erheblich. Die Festigkeit steigt mit der Dämpfzeit bis zu einem Höchstbetrage bei 8stündiger Dämpfzeit an. Für Fichtenholz werden häufig Dämpfzeiten von 10^h bei 4 *Atm.* Druck (152°) angegeben. Kiefernholz braucht bei gleichem Druck etwas weniger Zeit zum Aufschluß. Die Dämpfung ruft eine Dunkelfärbung der Holzmasse hervor. Will man helle Farbe behalten, so darf der Druck nur niedrig sein; es sind dann lange Dämpfzeiten erforderlich. Voraussichtlich rufen Zersetzungsprodukte der entstehenden Zucker — humusartige Stoffe — die gelbbraunen bis dunkelbraunen Farbtöne hervor, die man beim Braunschliff beobachtet.

Die Dämpfung wird in gußeisernen oder schmiedeeisernen, mit einer Kupferhaut ausgekleideten Druckgefäßen vorgenommen. Schmiedeeisen ohne Schutz ist nicht anwendbar, da im Dämpfprozeß sich saure Stoffe (Ameisensäure und Essigsäure) bilden, die Schmiedeeisen zu stark angreifen, denen aber Gußeisen, das noch mit der natürlichen Gußhaut versehen ist, besser noch Kupfer, widersteht. Das beim Dämpfen entstehende Kondenswasser wird von manchen Fabriken kontinuierlich, von anderen in gewissen Zwischenräumen abgestoßen. In diesem Kondenswasser sind beispielsweise 0,16 % Essigsäure, 0,04 % Ameisensäure, 0,09 % Gerbstoff, 0,8 % zuckerartige Stoffe enthalten. Neben den genannten Stoffen werden auch kleine Mengen von Harz und Terpentin, Furfurol, Methylalkohol u. s. w. beobachtet.

Bei Ersatz des Dampfes durch Wasser soll es nach einigen Angaben möglich sein, hellere Farbtöne des Holzschliffs zu erhalten. Diese Angaben werden jedoch von anderer Seite bestritten; jedenfalls ist die Wasserkochung kostspieliger als die Dämpfung. In neuester Zeit hat man in der Tschechoslowakei, angeblich nach dem Wasserkochverfahren, ein helles Holzschliffmaterial, „Lignozell“ genannt, erzeugt. Durch Zufuhr von Chemikalien, sauren und alkalischen Reduktionsmitteln hat man ebenfalls bisher vergebens versucht, die Farbe aufzuhellen.

Kleinstückiges Holzmaterial ist durch Dämpf- und Quetschprozesse nach dem Verfahren RASCH-KIRCHNER vor einigen Jahrzehnten in Holzstoff verwandelt worden. Jedoch hat sich das Verfahren gegenüber den der üblichen Holzschleiferei nicht behaupten können. In den Vereinigten Staaten wird aus kleinstückigem Holz durch Dämpfung unter sehr hohem Druck mit nachfolgender plötzlicher Entspannung ein für die Pappenherstellung geeignetes Fasermaterial gewonnen (Masonit).

Verwendung von weißem und braunem Holzstoff. Der Weißschliff kann infolge der geringen Faserlänge und mangelnder Verfilzbarkeit ohne Zusatz anderer Faserstoffe nur zu Kartons und weißen Holzdeckeln benutzt werden. Er ist bei der geringen eigenen Festigkeit nur ein Füllmaterial für andere Faserstoffe; insbesondere Holzzellstoffe müssen als Skelett dienen und den Holzschliff festhalten, so z. B. im Zeitungspapier, das 20 % Sulfitzellstoff und 80 % Holzschliff zu enthalten pflegt. Außer Zeitungspapier enthalten alle billigen Druckpapiere, Affichenpapiere (Anzeigenpapier) und Umschlagpapiere Holzschliff in größerer oder geringerer Menge. Die Dauer derartiger Papiere ist sehr gering; sie vergilben stark im Sonnenlicht infolge ihres Holzschliffgehaltes und werden brüchig. Der Braunschliff kann ohne Zusatz anderen Fasermaterials zu sehr festen Pappen, den sog. Lederpappen, verarbeitet werden. Im Gemisch mit anderen Fasern ist er brauchbar für Umschlagpapiere u. a. m.

Wirtschaftliches. Im Jahre 1925 betrug der Weltverbrauch an Holz für die Erzeugung von Holzstoff 47 Million. *fm*, in Deutschland 5 800 000 *fm*. Die Welterzeugung an Holzstoff belief sich im gleichen Jahre auf 4 855 000 *t*, auf 737 000 *t* in Deutschland. Zum Vergleich sei noch angeführt, daß von der Welterzeugung auf die Vereinigten Staaten 1 462 000 *t*, auf Canada 1 471 000 *t* entfallen.

Literatur: KIRCHNER, Technologie der Papierfabrikation, III. Halbstofflehre, A. Holzschliff. 2. Aufl. 1912. Verleger des Güntter-Staibschen Wochenblattes für Papierfabrikation, Biberach a. d. Riss.

— CARL HOFMANN, Handbuch der Papierfabrikation. Teilband: TEICHER, Die Holzschleiferei. 3. Aufl., Verlag der *Papier-Ztg.*, CARL HOFMANN, G. M. B. H., Berlin SW. 11, 1926. — Kleinere Aufsätze über Holzschleiferei in POSSANNER, Lehrbuch der chemischen Technologie des Papiers. Akademische Verlagsges., Leipzig 1923. — LIESEGANG, Kolloidchemische Technologie. Verlag von Theodor Steinkopff. Dresden und Leipzig 1927. — MONROY, Das Holz. VDI-Verlag, Berlin NW. 7, 1929. *Carl G. Schwalbe.*

Holzverkohlung nennt man die trockene Destillation des Holzes. Sie liefert als wichtigste flüchtige Produkte den Holzessig, welchen man in Essigsäure, als Calciumsalz isoliert, und Holzgeist zerlegt, Holzteer und Teeröle, unter Umständen auch Terpentinöl, während als nichtflüchtiger Rückstand Holzkohle hinterbleibt. War diese früher das Hauptprodukt des Prozesses, von dem er seinen Namen erhalten hat, so haben in der Jetztzeit die Destillate eine ganz überragende Bedeutung erhalten.

Geschichtliches. Die Gewinnung von Kohle durch Erhitzen von Holz bei beschränktem Luftzutritt ist ebenso wie die der Metalle schon in den ältesten Zeiten der Menschheit bekannt gewesen und wurde ursprünglich in Gruben, später in Meilern („Köhlerei“) durchgeführt. Auch Holzessig und Holzteer waren bereits bei den alten Ägyptern zum Einbalsamieren in Gebrauch. Zweck der Holzverkohlung war bis um das Jahr 1800 fast ausschließlich die Erzeugung der Kohle, welche zur Herstellung der Metalle, speziell des Eisens, nicht entbehrt werden konnte. Doch erreicht sie an Bedeutung bei weitem nicht das analoge Produkt der Steinkohlendestillation, den Koks. Auch größere Versuche, dem bei der Holzverkohlung entweichenden brennbaren Gas sowie dem Holzteer eine ausgedehntere industrielle Verbreitung zu schaffen, waren ohne Erfolg, weil das Gas und der Teer aus Steinkohlen technisch ungleich wertvollere Eigenschaften als die entsprechenden Erzeugnisse der Holzdestillation hatten. Nur die spezifischen Produkte der letzteren, die Essigsäure und der Holzgeist, sind es gewesen, die ihr eine für die moderne chemische Industrie wichtige Stellung verschafft haben. An die Stelle der Meiler traten erst (im 18. Jahrhundert) Meileröfen, dann gemauerte Öfen mit besonderen Einrichtungen für die Heizung (z. B. REICHENBACHS Heizungsrohre 1819), zuletzt Retorten aus Kesselblech. Einen weiteren Fortschritt brachte die Einführung der Großraumretorten. Die synthetische Herstellung von Essigsäure und Methanol schien eine Zeit lang die wirtschaftliche Entwicklung der Holzverkohlungsindustrie stark zu gefährden. Es hat sich aber auch gezeigt, daß infolge des steigenden Bedarfes an diesen Produkten und den daraus gewinnbaren Chemikalien sehr wohl ein Nebeneinanderbestehen der älteren und neueren Fabrikationsarten — zumal bei niedrigen Holzpreisen — möglich ist, umsomehr, als die Holzverkohlungsindustrie durch Rationalisierung ihrer Arbeitsverfahren ihre Produktionsbedingungen verbessern konnte. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang die zum Teil erfolgreichen Versuche zur direkten Gewinnung von Essigsäure aus Rohholzessig zu erwähnen (vgl. Bd. IV, 641).

Im allgemeinen wird erheblich mehr Laubholz als Nadelholz destilliert, weil jenes wesentlich mehr Essigsäure und Methylalkohol liefert als dieses. Doch werden in neuester Zeit auch sehr beträchtliche Mengen Nadelholz verkohlt, um dank der verbesserten Technik sämtliche Haupt- und Nebenprodukte der Destillation dem gesteigerten Bedarf zugänglich zu machen. In den Meilern gewinnt man dagegen als alleiniges Produkt die Holzkohle, selten — bei Verarbeitung von Kienholz — in besonders eingerichteten Meilern Teer als Hauptprodukt. Die Meilerkohlen, fast ausschließlich aus Nadelholz gewonnen, dienen zur Gewinnung des Holzkohleneisens, für den Hausbrand oder für Zwecke des Handwerks u. a. m.

Das Holz soll womöglich in der Ruheperiode des Baumes geschlagen werden, weil sein Wassergehalt dann am niedrigsten ist und Pilze es wegen der niedrigen Temperatur schwieriger angreifen, ferner, weil zu dieser Zeit die Wälder am leichtesten zugänglich sind. Das Holz muß dann so schnell wie möglich getrocknet werden. Die Borke, welche das Trocknen sehr hindert, wird teilweise oder gänzlich entfernt, die Stämme werden gespalten. Die eigentliche Trockenzeit sind die Monate Mai, Juni, Juli. Man legt das Holz luftig in Stapel. Vollständig lufttrocken enthält es im günstigsten Falle noch etwa 20% Wasser.

Die Verkohlung von Holzabfällen, wie sie bei der Herstellung von Bau- und Brennholz erhalten werden, lohnt sich meistens nur, wenn die Kohlen in kompakten Massen gewonnen werden können, kaum aber, wenn die Abfälle so kleinstückig sind, daß sie — wie Sägemehl — keine handelsfähige Holzkohle ergeben. Man hat versucht, derartige Abfälle vor der Verkohlung zu brikettieren. Dann muß aber die Destillation unter Druck ausgeführt werden, was die Apparatur kompliziert und den Prozeß verteuert. Über spezielle Verfahren zur Verkohlung von Holzabfällen s. weiter unten.

Das Holz als Ausgangsmaterial. Über den anatomischen Bau des Holzes und seine chemische Zusammensetzung s. Holz (Bd. **VI**, 141). Vom technischen Standpunkt aus werden die Holzarten in 2 Gruppen geteilt: Nadel- und Laubholz.

Die Gefäße des Nadelholzes (Tracheiden) sind anatomisch charakterisiert durch ihre sog. Ringtüpfel, kleine Blasen zwischen den Gefäßen, dadurch entstanden, daß die sekundären inneren Ablagerungen auf der primären Zellmembran weggefallen sind. Sie sind im allgemeinen verhältnismäßig dünnwandig mit einem Durchmesser von etwa 0,05 *mm* und etwa 4 *mm* Länge. Die Gefäße des Laubholzes (Tracheen) sind im allgemeinen dickwandiger, kürzer, mit einem Durchmesser von etwa $^1/_3$ desjenigen des Nadelholzes. Sie haben rohrförmige Kanäle zwischen den Gefäßen. Das Nadelholz ist deswegen im allgemeinen weich und leicht, das Laubholz hart und schwer. Außerdem haben die Nadelhölzer Harzkanäle sowohl in vertikaler wie horizontaler Richtung. Diese Kanäle sind umgeben von dünnwandigen, protoplasmaführenden Zellen. Bei den Nadelhölzern kann man schon mit dem bloßen Auge unterscheiden zwischen dem hellen Frühlingsholz und dem dunkleren und dichteren Herbstholz. Das erste ist von verschiedener Größe, je nach dem Wachstum. Das letzte ist von mehr konstanter Größe. Beim älteren Nadelholz unterscheidet man einen inneren, dunkel gefärbten und harten Teil, das Kernholz, dessen Leitungsvermögen für Wasser und Luft durch Verstopfung aufgehoben und das deswegen gegen Atmosphärilien viel beständiger ist, und einen äußeren, lichteren und weicheren Teil, den Splint, der fortwährend das Leitvermögen behält. Der Splint enthält mehr Wasser als das Kernholz. In der Ruheperiode November, Dezember und Januar ist der Wassergehalt am geringsten. In der Vegetationsperiode werden durch erhöhte Wasserzufuhr im Bast 2 verschiedene Säfte gebildet, nämlich der Frühlingssaft, der die Knospen entwickelt, und der Sommersaft, der den Jahresring bildet. Der Frühlingssaft tritt besonders stark hervor, z. B. bei der Birke. Man kann den Wassergehalt im lebenden Baume auf etwa 50% schätzen.

Der Gehalt des Holzes an Cellulose ist durchgängig etwa 50%, es enthält ferner 20% Hemicellulose und 30% Lignin (s. auch Cellulose, Bd. **III**, 144 ff.). Das Lignin steht den Gerbstoffen nahe und ist wie diese wahrscheinlich ein Glucosid. Sämtliche aromatischen Bestandteile des Nadelholzteers haben die Seitenketten in der Stellung 1, 3, 4, d. i. derjenigen der Protocatechusäure, die daher als Typ des Nadelholzlignins dienen kann. Diese Säure wird auch durch die Alkalischmelze aus dem Lignin erhalten. Wahrscheinlich ist es die Zimtgruppe, die, verbreitet im ganzen Pflanzentum, im Lignin dominiert, u. zw. sowohl als Alkohol, $R \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot OH$, wie als Aldehyd, $R \cdot CH : CH \cdot CHO$. Die sog. Ligninreaktionen, von welchen die wichtigsten die rote Färbung mit Phloroglucin und die gelbe Färbung mit aromatischen Aminen sind, erfolgen durch Kondensation in saurer Lösung, und die in der Ablauge der Sulfitcellulosekochung als Calciumsalze befindlichen Ligninhydrosulfosäuren entstehen durch Addition von saurem Sulfit an die doppelte Bindung der Zimtgruppe und an die Aldehydgruppen. Der im Holzessig in kleinen Mengen befindliche Allylalkohol und die Säuren der Acrylsäurereihe entstammen wahrscheinlich obigen Seitenketten. Das Phenolhydroxyl der Verbindungen ist mehr oder weniger in Methoxyl, OCH_3, übergegangen.

Es liegt ein einfaches stöchiometrisches Verhältnis vor zwischen Pentosen und Dioxyzimtalkohol: $2\,C_5H_{10}O_5 = C_9H_{10}O_3 + 5\,H_2O + CO_2$. Da nun das Lignin aus den Kohlenhydraten entstehen muß, so ist es wahrscheinlich aus den Pentosen aufgebaut worden, die in allen Pflanzen vorhanden sind. Da ferner nach CURTIUS' und FRANZENS' (*A.* **404**, 101 [1914]) wichtiger Beobachtung Formaldehyd wirklich in den Blättern entsteht, wodurch BAEYERS Formel für die Kohlenhydratbildung, $CO_2 + H_2O = CH_2O + O_2$, eine höhere Aktualität bekommen hat, könnte man sich denken, daß dieser Formaldehyd unter Umständen in Methylalkohol übergehen könnte:

$$3\,CH_2O + H_2O = 2\,CH_3 \cdot OH + CO_2,$$

eine Reaktion, die experimentell durchgeführt werden kann. Damit wären die Bedingungen für die Methylierung eines Kohlenhydrates gegeben. Da nun alles Lignin Methoxylgruppen enthält, wäre die Formel für die Bildung eines methylierten Dioxyzimtalkohols:

$$C_5H_{10}O_5 + C_5H_9O_5 \cdot CH_3 = C_{10}H_{12}O_3 + CO_2 + 5\,H_2O.$$

Dieser methylierte Dioxyzimtalkohol ist Coniferylalkohol. Durch Autooxydation geht er größtenteils in Coniferylaldehyd über, welcher sich zu Coniferylparaldehyd kondensiert, dem Hauptprodukt des Coniferenlignins.

Die Ligninbildung aus den Pentosen ist ein exothermischer Prozeß, und da sich dabei sowohl Wasser wie Kohlensäure bildet, könnte man sagen, daß die Ligninbildung als ein Atmungsprozeß anzusehen wäre.

Der Gehalt an Eiweißstoffen ist sehr gering, kaum mehr als 0,5%. Der größte Teil des Stickstoffs bleibt in den Holzkohlen.

Die Nadelhölzer sind charakterisiert durch ihren Gehalt an Coniferenharzen, Terpenen und Fetten.

	Harz und Fett	Terpentinöl
Kiefer	etwa 6%	0,35%
Fichte	„ 2,3%	0,05%

Die jüngeren Teile enthalten mehr „Fett", die älteren mehr Harz. Es scheint daher, als ob Fett allmählich in Harz übergeht. Das Laubholz hält kein Harz, wohl aber Stärke.

Die Menge der Asche beträgt im Durchschnitt 0,5–1,5%. Der Gehalt der Asche an Phosphor ist am geringsten bei den Nadelhölzern. Daher ist die Kohle der Nadelhölzer zur Darstellung von Qualitätseisen besonders geeignet.

Die chemische Zusammensetzung der Borken scheint wesentlich anders als die des eigentlichen Holzes zu sein. Oftmals ist die Borke reich an Gerbstoffen, wie bei der Eiche und Fichte. Der Aschengehalt der Rinde ist größer als der des entrindeten Holzes.

Die Verbrennungswärme der organischen Substanz im eigentlichen Holz beträgt etwa 4800 *Cal.* Das *spez. Gew.* des Holzes ist im allgemeinen kleiner als 1, das der eigentlichen Holzsubstanz ist etwa 1,5. Je langsamer der jährliche Zuwachs des Baumes ist, desto größer ist das *spez. Gew.* des Holzes. Das Nadelholz ist immer leichter als Birken- und Buchenholz. Man kann annehmen, daß das Gewicht in Kilogramm eines Festmeters absolut trockenen Holzes ist: von Buchen 600, Birken 570, Kiefern 450, Fichten 420.

Um Festmeter in Raummeter umzurechnen, wird mit einem Faktor multipliziert, der für Rundholz von 20 *cm* Durchmesser etwa 0,8, für Scheitholz etwa 0,66 ist. Je geringer der Durchmesser des Holzes ist, desto niedriger ist dieser Faktor.

Theorie der trockenen Destillation des Holzes. Bei der Destillation des Holzes im größeren Maßstabe kann man drei Perioden unterscheiden. In der ersten, bis etwa 170° reichenden Phase wird das im Holz enthaltene Wasser abdestilliert; es findet eine geringe Zersetzung des Holzes statt. Darüber hinaus bis gegen 270° spielt sich die zweite Phase ab, in welcher die Zersetzung des Holzes unter reichlicher Entwicklung von Gasen (hauptsächlich CO_2 und CO) und wässerigen Destillaten einsetzt. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt in der dritten Phase eine lebhafte exothermische Reaktion, deren Wärmeentwicklung genügt, um fast ohne weitere Wärmezufuhr die Destillation zu Ende zu führen, wobei die Holzkohle entsteht und Teer überdestilliert.

Die meisten chemischen Verbindungen, die bei der trockenen Destillation des Holzes primär entstehen, sind bei der Destillationstemperatur nicht unzersetzt flüchtig. Sie werden daher mehr oder weniger zersetzt, u. zw. in einem Grade, der von der Temperatur, der Zeit der Erhitzung, dem Druck im Apparat und dem Partialdruck des betreffenden Körpers abhängt. Will man daher nach Möglichkeit den primären Verlauf der trockenen Destillation herausfinden, so muß man eine ganz geringe Menge bei höchstem Vakuum (Kathodenlicht) destillieren, u. zw. bis 400°; denn über dieser Temperatur entstehen hauptsächlich Gase, die auch beim gewöhnlichen Druck beständig sind. Unter diesen Umständen destilliert auch das Pech über, und man erhält z. B. für Birkenholz etwa folgende Reaktionsgleichung:

$$\underset{\text{Holz } 100\%}{2\,C_{42}H_{60}O_{28}} = \underset{\text{Kohle } 20{,}6\%}{4\,C_7H_4O} + \underset{16{,}9\%}{19\,H_2O} + \underset{6{,}5\%}{3\,CO_2} + \underset{4{,}6\%}{3\,CO} + \underset{7{,}5\%}{2{,}5\,CH_3 \cdot CO_2H} + \underset{2{,}2\%}{H \cdot CO_2H} + \underset{1{,}6\%}{CH_3 \cdot OH} +$$
$$\underset{\text{Pech } 31{,}1\%}{C_{30}H_{30}O_{15}} + \underset{\text{Öle und Gase } 9{,}5\%}{C_{13}H_{20}O}$$

Wird anstatt im Vakuum bei gewöhnlichem Druck und sehr langsam (etwa 14 Tage) destilliert bis 400°, so wird das Pech fast völlig zersetzt, u. zw. nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Pech } 31{,}1\%}{C_{30}H_{30}O_{15}} = \underset{\text{Kohle } 26{,}6\%}{4\,C_7H_4O} + \underset{6{,}2\%}{7\,H_2O} + \underset{4{,}3\%}{2\,CO_2}$$

Die Ausbeute an Kohle und Teer kann somit je nach den bei der praktischen Ausführung der Destillation innegehaltenen Bedingungen variieren, während dagegen der Betrag von Essigsäure und Methylalkohol für dieselbe Holzgattung fast konstant ist, weil diese Körper bei Temperatur und Partialdruck der trockenen Destillation beständig sind; doch wird ein kleiner Teil der Essigsäure in Aceton übergeführt. Die Ameisensäure wird dagegen mehr oder weniger zersetzt, je nach der Zeit, während welcher sie überhitzt wird. Es ist weiter zu bemerken, daß faules Holz wesentlich weniger Essigsäure gibt als frisches. Wirtschaftlich ist auch von großer Wichtigkeit, daß Nadelholz nur etwa halb so viel Essigsäure und Methylalkohol liefert wie Laubholz (Buche, Birke), dagegen etwa 2% mehr Kohle.

Der Kohlenstoffgehalt der Holzkohlen und die Ausbeute an diesen hängt wesentlich von der Endtemperatur bei der Destillation ab, wie nebenstehende Tabelle und Kurve (Abb. 51) angeben. Wie früher erwähnt, ist beides abhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher eine bestimmte Menge Holz durch das Temperaturintervall 250—400° geht; aber unter den in der Praxis bestehenden Verhältnissen ist dieser Unterschied nur gering.

Die Destillation fängt somit erst bei etwa 200° an. Bei 250° werden die Rotkohlen erhalten mit einem Gehalt von etwa 70% *C* und 5% *H.* Bei etwa 300° hat die Reaktion die größte Intensität. Wenn die Kohlen beim Brennen nicht riechen

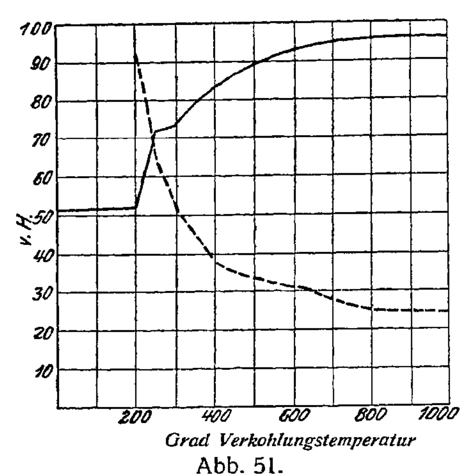


Abb. 51.
——— Gehalt an Kohlenstoff in Holzkohlen.
- - - - - Ausbeute an Holzkohle in Prozenten (Trockensubstanz des Holzes).

Tabelle I.

Zusammensetzung von bei verschiedenen Temperaturen dargestellten Holzkohlen und die Ausbeuten davon.

Verkohlungs-temperatur Grad	Gehalt der Holzkohlen in Prozenten			Ausbeute von Holzkohle %
	C	*H*	*O*	
200	52,3	6,3	41,4	91,8
250	70,6	5,2	24,2	65,2
300	73,2	4,9	21,9	51,4
400	82,7	3,8	13,5	37,8
500	89,6	3,1	6,7	33,0
600	92,6	2,6	5,2	31,0
700	93,7	2,4	4,8	28,7
800	95,8	1,0	3,3	26,7
900	96,1	0,7	3,2	26,6
1000	96,6	0,5	2,9	26,5

sollen, muß wenigstens bis 350⁰ erhitzt werden. Bei etwa 400⁰ erhält man die Retortenkohlen, die gewöhnlich etwa der Formel C_7H_4O entsprechen, mit einem Gehalt von 80,8% *C*, 3,8% *H* und 15,4% *O*. Diese Kohlen sind hartklingend und schwarz, mit derselben Struktur wie das Holz. Ihre Verbrennungswärme ist etwa 7800 *Cal.* Die Kohlen des Laubholzes sind spezifisch schwerer (etwa 17 *kg* pro 1 *hl*) als Nadelholzkohlen (etwa 13 *kg* pro 1 *hl*). Der Aschegehalt ist etwa 1%. Der Feuchtigkeitsgehalt der lufttrockenen Holzkohle ist etwa 8%.

Wenn lufttrockenes Holz in Mengen von etwa 1 *kg* langsam und ohne Überhitzung bis höchstens 400⁰ destilliert wird, verläuft die Reaktion derart, daß man sie etwa durch folgende Gleichung darstellen kann:

$$\underset{\text{Holz}}{2\,C_{42}H_{60}O_{28}} = \underset{\text{Holzkohle}}{3\,C_{16}H_{10}O_2} + 28\,H_2O + 5\,CO_2 + 3\,CO + 2\,CH_3\cdot CO_2H + CH_3\cdot OH + \underset{\text{Teer}}{C_{23}H_{20}O_4}$$

Nach dieser Gleichung bildet sich aus trockenem Holz an Holzkohle 34,8%, an Wasser 24,9%, an Kohlendioxyd 10,9%, an Kohlenoxyd 4,1%, an Essigsäure 5,9%, an Methylalkohol 1,5%, an Teer 17,7%. Doch ist hierzu zu bemerken, daß man aus Laubholz etwas mehr Essigsäure und Methylalkohol, aus Nadelholz etwas weniger erhält, dafür aus letzterem etwa um 2% mehr Kohle. Beim Verkohlen in großem Maßstabe erhält man immer viel weniger Teer, als hier angegeben ist. Je größer die Chargen sind, desto weniger Teer bekommt man; denn desto längere Zeit dauert die Überhitzung. Essigsäure und Methylalkohol sind viel weniger empfindlich gegen Überhitzen. Aus dem Gesagten und aus dem Grade der Frische des Holzes erklären sich wohl die in der Praxis beobachteten Unterschiede der Ausbeuten.

In der Praxis erhält man aus trockenem, frischem Holz bei 400⁰ etwa:

1. Essigsauren Kalk (80%ig):

Laubholz	1 *kg* Holz	= 70 *g* Graukalk
	1 *m*³ „	= 25 *kg* „
Nadelholz	1 *kg* „	= 33 *g* „
	1 *m*³ „	= 9 *kg* „

2. Holzgeist (100%ig):

Laubholz	1 *kg* Holz	= 15 *g* Holzgeist
	1 *m*³ „	= 5,4 *kg* „
Nadelholz	1 *kg* „	= 7,3 *g* „
	1 *m*³ „	= 2 *kg* „

3. Teer (wasserfrei) und Öle:

Laubholz	1 *kg* Holz	= 60 *g* Teer und Öle
	1 *m*³ „	= 22 *kg* „ „ „
Kiefernholz	1 *kg* „	= 62 *g* „ „ „
	1 *m*³ „	= 18 *kg* „ „ „
Fichtenholz	1 *kg* „	= 62 *g* „ „ „
	1 *m*³ „	= 14 *kg* „ „ „

4. Kohle:

Laubholz	1 *kg* Holz	= 310 *g* Kohle
	1 *m*³ „	= 110 *kg* „
Nadelholz	1 *kg* „	= 340 *g* „
	1 *m*³ „	= 93 *kg* „

Wird die Destillation des Holzes bis etwa 500⁰ getrieben, so werden Meilerkohlen erhalten, deren mittlere Zusammensetzung etwa durch die Formel $C_{16}H_6O$

ausgedrückt werden kann, welcher 89,7% C, 2,8% H und 7,5% O entsprechen. Die Meilerkohlen ähneln dem Anthrazit, die Retortenkohlen den Steinkohlen. Diese letzten sind aber viel wasserstoffreicher.

Die Holzkohlen bestehen daher aus 2 Bestandteilen: primärer Holzkohle und Teerkoks, was auch aus der erst angeführten Gleichung hervorgeht. Bei 500° hat sich die Sache ausgeglichen. In dem einen Fall haben sich bei der Temperaturerhöhung von 400 auf 500° mehr Wasserstoff bzw. wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe gebildet.

Es ist zu bemerken, daß bei der Destillation bis 500° (Meilerkohlen) die Festigkeit der Kohlen erhöht wird. Deswegen, und weil die Gase, die die Kohlen zwischen 400—500° ausgeben, im Hochofen nur wenig nutzbar sind, wird die Meilerkohle bei dem Hochofenprozeß mehr geschätzt als die Retortenkohle. Man vermischt daher fast immer Retortenkohlen und Meilerkohlen.

Die Holzkohlen haben wesentlich andere chemische Eigenschaften als der reine Kohlenstoff. Schon bei 40° tritt in der Luft langsame Verbrennung von Retortenkohlen ein, deren Geschwindigkeit natürlich mit der Temperatur sehr zunimmt; bei 300° ist sie etwa 20mal so groß wie bei 100°. Deswegen müssen die Kohlen vor dem Zutritt der Luft gut abgekühlt bzw. mit Wasser gelöscht werden. Interessant ist dabei, daß die Verbrennung in 2 zeitlich getrennten Phasen verläuft, deren erste eine direkte chemische Bindung von Sauerstoff ist. So können die Kohlen in einer abgegrenzten Menge Luft den Sauerstoff bei 100° in 24^h völlig absorbieren. Ein kleiner Teil von ihm wird dabei allerdings in Kohlendioxyd übergeführt, aber der größte Teil bleibt in den Kohlen chemisch gebunden; der Gehalt an Sauerstoff in den Kohlen nimmt zu. So nahm z. B. eine Probe Retortenkohle bei etwa 105° in 14 Tagen etwa 4,5% an Gewicht zu. Die Kohlen halten nebenstehende Zusammensetzung.

	Vor der Erhitzung	Nach der Erhitzung
Kohlenstoff . . .	77,7%	72,4%
Wasserstoff . . .	4,5%	3,6%
Sauerstoff u. a. .	17,8%	24,0%

Es ist somit deutlich, daß Retortenkohlen sich in hohem Grade wie ein ungesättigter autoxydabler Körper verhalten. Daß der absorbierte Sauerstoff einen Peroxydcharakter hat, ist wahrscheinlich und wird auch von ENGLER und WEISSBERG (Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, 1904) angenommen. Kohlen können daher als Sauerstoffüberträger dienen, was auch vielfach beobachtet worden ist. Am bekanntesten ist die Aldehydbildung bei der Kohlenfiltrierung des Branntweins.

Wie zu erwarten war, ist die Empfindlichkeit der Meilerkohlen bei niedrigen Temperaturen geringer als die der Retortenkohlen, von etwa 250° an aber ebenso groß.

Die Reaktion zwischen Holzkohlen und Kohlendioxyd und Wasserdampf verläuft mit viel größerer Geschwindigkeit, als wenn Steinkohlenkoks benutzt wird. Die Reaktion fängt aber bei etwa derselben Temperatur an, etwas unter 500°. Der Unterschied beruht daher auf der viel größeren Oberfläche der Holzkohlen.

Die Gleichgewichtslage $C + CO_2 \lesseqgtr 2\,CO$ wird bekanntlich bei steigender Temperatur und mit negativer Wärmebildung nach rechts verschoben. Umgekehrt sollte sie bei sinkender Temperatur und positiver Wärmebildung nach links verschoben werden. Kohlenoxyd ist aber bei jeder Temperatur beständig. Erhitzt man aber Kohlenoxyd zusammen mit Holzkohle auf 400°, so wird es langsam nach der Reaktion $2\,CO = CO_2 + C$ in Kohlendioxyd und Kohle übergeführt, welche Reaktion fortgehen wird, bis das Gleichgewicht erreicht worden ist, also bis der allergrößte Teil in Kohlendioxyd und Kohle übergeführt ist, da ja die entgegengesetzte Reaktion bei dieser Temperatur kaum merkbar ist.

Die eben erwähnten Reaktionen haben wenig oder keine Bedeutung für den Destillationsprozeß in Retorten; wenn es sich aber um Verkohlung in Meilern handelt, müssen sie eine Rolle spielen. Der Luftzutritt ist dabei nicht gänzlich verhindert. Die Meilergase bewegen sich. Es müssen sich somit Stellen vorfinden, wo die Kohlen durch Sauerstoffaufnahme oxydiert, andere, wo die oxydierten Kohlen wieder zersetzt werden, und schließlich Stellen, wo die Reaktion $2\,CO = CO_2 + C$ vor sich geht. In der Tat wurden bei der früher erwähnten, sehr langsamen Verkohlung in der Retorte während 14 Tage bis 400° nur 2,1% vom Gewicht des Holzes an Kohlenoxyd erhalten, während sonst dessen Menge etwa 3,5% beträgt.

Die Holzkohlen, besonders die aktiven Kohlen (s. diese unter Kohlenstoff), adsorbieren Gase, u. zw. umsomehr, je niedriger die Temperatur ist. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist die Verdichtung sogar von Wasserstoff so vollständig, daß man auf diese Weise das höchstmögliche Vakuum erreichen kann.

Der Methylalkohol des Holzgeistes stammt aus den Methoxylgruppen des Lignins, u. zw. entsteht er durch Verseifung aus ihnen. Deswegen wird sein Gehalt etwas erhöht, je langsamer man destilliert. So wurde erhalten, auf völlig ausgetrocknetes Birkenholz gerechnet, bei:

5 *mm* Druck und 3 Stunden Verkohlung	Atmosphärendruck und 8 Stunden Verkohlung	Atmosphärendruck und 14 Tagen Verkohlung
1,2%	1,49%	1,77%

Buchenholz gibt etwa dieselbe Menge, Fichte und Föhre liefern etwa 0,9%. Die Essigsäure entsteht sowohl aus der Cellulose und Hemicellulose wie aus dem Lignin, im letzten Falle, wie gesagt, aus seinem Acetylkomplex. Frisches Holz von Birke gibt etwa 7%, Buche 6%, Fichte 3,2% und Föhre 3,5% Essigsäure.

Der Teer stammt teils aus den Kohlenhydraten, teils aus dem Lignin.

Nach ERDMANN und SCHAEFER gibt Cellulose bei der trockenen Destillation Furfurol, Oxymethylfurfurol, Maltol, γ-Valerolacton und Formaldehyd. Nach WICHELHAUS entsteht auch eine sehr kleine Menge Phenol, aber kein Kresol oder andere aromatische Verbindungen. Die Produkte sind somit im großen und ganzen von aliphatischem Charakter wie die Kohlenhydrate selbst. Ein ganz anderes Resultat bekommt man bei der trockenen Destillation von Lignin. So gab das Fichtenlignin bei dieser außer Essigsäure und Methylalkohol nur aromatische Verbindungen, u. zw. außer den 3 Kresolen Kreosol und seine Homologen Äthyl- und *n*-Propylkreosol, sämtlich mit der Stellung 1, 3, 4, also derselben Stellung wie im Coniferylalkohol und in der Protocatechusäure. M. NENCKI und N. SIEBER haben dieselben Phenole aus Nadelholzteer erhalten. Die Resultate bestätigen somit völlig die erwähnte Annahme über die chemische Konstitution dieses Lignins.

In Buchenholzteerkreosot sind nachgewiesen: p-Kresol $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. — Phlorol $OH \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$ (2). — Guajacol $OH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (2). — Kreosol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH(4) \cdot OCH_3$ (3). — Pyrogallussäure-dimethyläther $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot OCH_3 \cdot OH$ (3). — Methylpyrogallussäure-dimethyläther $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot OCH_3 \cdot OCH_3 \cdot OH$. — Propylpyrogallussäure-dimethyläther $C_3H_7 \cdot C_6H_2 \cdot OCH_3 \cdot OCH_3 \cdot OH$. — Die Stellungsverhältnisse 1, 3, 4 kommen somit auch hier vor, aber auch die Stellung 1, 4, 5 in den Pyrogallussäurederivaten. Daß Buchenholz mehr Methylalkohol gibt als Nadelholz, ist darnach klar.

Insgesamt sind im Holzteer und in den übrigen Holzdestillationsprodukten etwa 175 verschiedene Substanzen nachgewiesen worden. Eine ausführliche Zusammenstellung s. bei BUGGE, Industrie der Holzdestillationsprodukte (S. 59—68).

Thermische Verhältnisse bei der Verkohlung. Man kennt mehrere Erscheinungen aus der Praxis, die für einen exothermischen Verlauf der Verkohlung sprechen, so z. B. bei den finnischen Röhrenöfen. Diese sind gewölbte Öfen von etwa 250 m^3, auf deren Boden ein Wärmeelement angeordnet ist. Nach einer Feuerung von 5 Tagen ist die ganze Holzmasse völlig ausgetrocknet. Auf einmal fängt der Destillationsprozeß an und verläuft nun mit solcher Schnelligkeit („der Ofen kocht"), u. zw. ohne jede Wärmezuführung, daß die Verkohlung in etwa 5^h abgeschlossen ist. In dem sog. Carboofen können ähnliche Erscheinungen auftreten. Es kann sogar Druck entstehen: der Ofen „bläst". Gerade wenn keine Feuerung stattfindet, erhöht sich die Temperatur von selbst. Auch bei der Meilerverkohlung kann man fast regelmäßig ähnliche Beobachtungen machen. Es kommt ein Zeitpunkt, in welchem ein Druck in dem Meiler entsteht und infolgedessen eine Neigung zum Abwerfen der Bedeckung: der Meiler „wirft". Vor, während und nach dieser Erscheinung hatten die Meilergase folgende Zusammensetzung:

	Vor und nach	Während
CO_2	19%	51,0%
O	0%	0,0%
CO	6%	29,2%
$N + CH_4$	75%	19,8%

Es fand somit ein wahrer Destillationsprozeß des Holzes mit reichlicher Bildung von Wasserdämpfen statt, welche sich in der Bedekkung kondensieren und diese dichter machen, wodurch der Innendruck erhöht werden mag.

Um die Sachlage zu ergründen, hat man auch eine vollständige Wärmebilanz aus den experimentellen Tatsachen berechnet, wobei die Reaktionswärme die bei 0° berechnete Wärmetönung angibt. Um die freigewordene Wärme zu ermitteln, muß davon abgezogen werden die Wärmemenge, die verbraucht wird, um die Reaktionsprodukte auf etwa 225° zu erhitzen, vermindert um

die Wärme, die verbraucht wird, um das Holz auf dieselbe Temperatur zu bringen. Beim Birkenholz wurde folgendes Resultat erhalten:

	5 *mm* Druck *Hg* 3 Stunden Verkohlungszeit	Atmosphärendruck 8 Stunden Verkohlungszeit	Atmosphärendruck 14 Tage Verkohlungszeit
Reaktionswärme . . . . *Cal.*	+ 123,1	+ 258,8	+ 340,0
In % der Verbrennungswärme des Holzes .	+ 2,6	+ 5,3	+ 7,1
Freigewordene Wärme . . . . *Cal.*	— 47,6	+ 96,7	+ 169,2
In % der Verbrennungswärme	— 1,0	+ 2,0	+ 3,5
Wasser, dabei gebildet . . . . %	16,0	20,5	26,1
Kohlendioxyd, dabei gebildet . . . . . . %	6,0	10,2	12,7

Somit sind das bei der Destillation gebildete Wasser und Kohlendioxyd thermisch die ausschlaggebenden Faktoren.

Die bei der Gewinnung der Retortenkohlen freiwerdende Wärme hat naturgemäß eine große praktische Bedeutung für den Verlauf der Verkohlung. Es dürfen nicht zu große Mengen Holz gleichzeitig ausgetrocknet werden, sondern es soll immer wasserhaltiges Holz vorhanden sein, das zur Regulierung der Verkohlungsgeschwindigkeit dient, wobei die bei der Verkohlung freiwerdende Wärme, die etwa auf 2% der Verbrennungswärme geschätzt werden kann, zur Verdunstung von Wasser ausgenutzt wird. Die Verkohlungsgase, die mit etwa 100° aus dem Ofen oder der Retorte abgelassen werden, können deswegen nur wenig zur Austrocknung des Holzes dienen.

Aus den erwähnten thermischen Verhältnissen ersieht man somit, weshalb man bei Darstellung von Retortenkohlen im allgemeinen bei etwa 400° als Endtemperatur stehen bleibt. Die exothermische Reaktion ist eben bei dieser beendet; wollte man höher gehen, so würde die Reaktion endothermisch werden, was verhältnismäßig viel Wärme erfordert. Die eisernen Retorten leiden natürlich auch umsomehr, je höher die Temperatur ist. Der Produzent von Retortenkohlen ist daher immer geneigt, die Endtemperatur eher etwas unter 400° als darüber zu halten.

Es werden im allgemeinen neben den brennbaren Gasen etwa 15% vom destillierten Holz als Brennholz angewendet oder die entsprechende Menge Steinkohle.

Die Verkohlungsapparate. Meiler. Die älteste Einrichtung für Holzverkohlung (Abb. 52) waren die Meiler, deren Anwendung tief ins Altertum zurückreicht. Man unterscheidet zwischen liegenden und stehenden Meilern, von denen die erstgenannten heutzutage nur ausnahmsweise vorkommen und wahrscheinlich

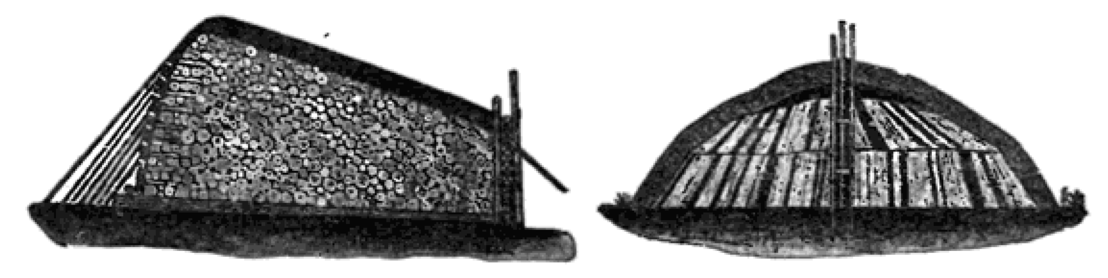


Abb. 52. Liegender Meiler. Abb. 53. Deutscher Meiler.

als nächste Entwicklungsstufe der ursprünglich in Gruben ausgeführten Holzverkohlung anzusehen sind. Der stehende Meiler ist noch weit verbreitet. Die örtlichen Anordnungen der Meiler sind etwas verschieden — man hat deutsche (Abb. 53), italienische und schwedische Meiler —, aber im großen ganzen sind sie von demselben Bau.

Auf einer geebneten runden Bodenfläche, der Meilerstätte, wird das Holz in Form eines abgestumpften Kegels aufgestellt, wobei im Zentrum eine vom Boden aus vertikal gehende Öffnung, der Zündkanal oder Quandel, freigelassen wird. Es ist wichtig, daß die Meilerstätte trocken, fest und zugfrei ist. Je öfter sie angewendet wird, desto besser wird sie. Eine gute Meilerstätte ist „ein

zinsentragendes Kapital". Das Holz muß sorgfältig und so dicht wie nur möglich eingesetzt werden. Ein mittelgroßer Meiler hat einen Raum von etwa 150 m^3. Das Holz wird mit Reisig oder Moos und darüber mit Erde, mit Kohlgestübe (Gemenge von Kohlenstaub und Lehm) gemischt, bedeckt. Die Lattenmeiler (Abb. 54) bei den Sägemühlen im Nordland werden einfach mit Sägemehl bedeckt. Man kann 3 Kohlungsperioden unterscheiden. Mit trockenem Holz wird in dem Zündungskanal gefeuert, wobei am Fuß des Meilers Zuglöcher in der Bedeckung aufgenommen werden. Der Kanal wirkt als Schornstein, und das Holz wird rings um ihn ausgetrocknet. Die dabei aus dem Holz verdampfte Flüssigkeit kondensiert sich im kalten Holz und fließt zu Boden (Meilerwasser). Während dieser Zeit muß wiederholt Brennholz eingeführt werden. Man reguliert die Verbrennung, die langsam vor sich gehen muß, in der Mündung des Kanals, u. zw. muß im Anfang diese Mündung dicht gehalten werden, so daß das Feuer sich beim Boden des Quandels sogleich fixiert.

Wenn der oberste Teil des Holzes ausgetrocknet ist und eine Temperatur von etwa 270° angenommen hat und demzufolge eine lebhafte exothermische, trockene Destillation anfängt unter Bildung von großen Mengen Gasen und Wasserdämpfen, so wird die Bedeckung feucht (der Meiler „schwitzt") und deswegen dichter. Es tritt dann oftmals Druck im Meiler mit Neigung zum „Werfen" auf. Damit endet die erste Periode. Während dieser muß der Köhler stetig aufmerksam sein, namentlich wenn Wind weht, gegen den man sich durch Regulierung der Zuglöcher, kräftiges Zuklopfen der Bedeckung auf der Windseite, auch wohl durch besondere Schirme soweit wie möglich schützt. Die Hohlräume, die durch Verbrennung des Holzes im Zündkanal oder durch Zug irgendwo anders entstehen, müssen mit Holz ausgefüllt und dieses mit der „Füllstange" sorgfältig zugepackt werden (Abb. 55). In der zweiten Periode werden die Zuglöcher zugestopft. Die Verkohlung geht dank der früher erwähnten exothermischen Reaktion von selbst weiter ohne Luftzufuhr (der Meiler „kohlt blind"). In der dritten Periode werden die Zuglöcher wieder geöffnet und, wenn nötig, noch Rauchlöcher rings um den Meiler aufgenommen, womit man oben anfängt. Allmählich werden diese zugestopft und neue tiefer unten aufgenommen. Man reguliert dieses „Treiben des Meilers" durch Probenahme und Beobachtung des Rauches. Solange dieser dick und qualmig erscheint, geht die trockene Destillation des Holzes fort; wenn er leicht und bläulich wird, ist das ein Kennzeichen, daß die trockene Destillation beendet ist und die entstandenen Kohlen zu brennen anfangen. Die Rauchlöcher müssen dann tiefer verlegt werden. Die ganze Verkohlung dauert 14–20 Tage. Nach ihrer Beendigung dämpft man den Meiler durch sorgfältige Zuklappung desselben, Aufschütten von Erde und Übergießen mit Wasser, oder er wird allmählich abgebrochen, nachdem er sich etwas abgekühlt hat.



Abb. 54. Lattenmeiler.



Abb. 55. Füllung des Meilers.

Die mittlere Temperatur im Meiler dürfte etwa 500° sein. Die Meilerkohlen haben daher, wie schon erwähnt, eine wesentlich andere Zusammensetzung als die Retortenkohlen. Die Ausbeute an Kohlen beträgt bei Nadelholz etwa 60% nach Volumen und 26% nach Gewicht, bezogen auf das verarbeitete Holz. Die Ausbeute bei der Retortenverkohlung bis 500° ist etwa 31%. Wird das Brennholz mitgerechnet, so ist sie nur 27%. Mithin ist die Kohlenausbeute in Meilern und Retorten fast dieselbe. Die Nachteile der Meilerverkohlung liegen somit nicht in schlechter Ausbeute an Kohlen, sondern in der Forderung einer großen Geschicklichkeit der Köhler, in der Störung durch Atmosphärilien und in dem Fehlen der Nebenprodukte, die in den Abgasen entwichen sind oder mit dem Meilerwasser zu Boden fließen. Der Vorteil liegt in der guten Beschaffenheit der Kohlen und in der Möglichkeit, den Meiler überall im Walde zu verlegen.

Es fragt sich nun, inwieweit die Kohlen mit dem im Meiler befindlichen Kohlendioxyd und dem Wasserdampf nach der Formel $C + CO_2 = 2\,CO$ und $C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$ reagieren. Die mittlere Zusammensetzung der Meilergase war in einem bestimmten Falle: $CO_2 = 19{,}4\%$, $CO = 3{,}6\%$, $CH_4 = 5\%$, $C_2H_4 = 0{,}2\%$, $H = 2{,}9\%$, $O = 0\%$, $N = 68{,}9\%$. Es läßt sich nun berechnen, daß diese Gase (als Grammoleküle berechnet) bei der Verkohlung von etwa 1,5 *kg* Holz entstanden sind. Auch wenn man annehmen würde, die ganze Menge Wasserstoff wäre durch Wasserzersetzung entstanden, so wäre vom Holzgewicht nur etwa 1% Wasser zersetzt. Die Menge Kohlenoxyd ist auch nicht größer als die,

welche entstehen würde, wenn das Holz bei 500° in Retorten verkohlt würde. Die Reaktion $C + CO_2 = 2\,CO$ wird offenbar aufgehoben durch die Reaktion in der umgekehrten Richtung, die, wie früher erwähnt, unter 500° entsteht. Der in den Meiler eingeführte Sauerstoff wird somit durch Verbrennung von Kohlenstoff wahrscheinlich fast vollständig in Kohlendioxyd übergeführt.

Kilns. Die den Meilern am nächsten stehenden Öfen sind die Kilns (Abb. 56), die in den Vereinigten Staaten früher mehr in Gebrauch waren als jetzt.

Sie haben einen Rauminhalt von 200—300 m^3. Das Holz, das in Wagen auf einem Gleis in gleicher Höhe mit dem Dach der in 2 Reihen angeordneten Öfen herangeschafft wird, wird durch Öffnungen im Dach hinabgeworfen. Die Zündung geschieht durch *a*; nur ausnahmsweise wird die Verkohlung durch Feuerung in besonderer Feuerstätte eingeleitet. Rings um den Ofen herum und dicht an seinem Boden befinden sich Zuglöcher *d*, die, wenn erforderlich, mit Ziegelsteinen verschlossen werden können. Die Verkohlung in diesen Öfen geschieht also ungefähr in derselben Weise wie in einem Meiler. Sobald die Verkohlung beginnt und durch *a* Dämpfe von Essigsäure entweichen, werden *a* und die Klappe *e* geschlossen, der Schieber *f* geöffnet und die Destillationsprodukte in die gemeinsame Leitung *g* geführt und mittels Ventilatoren nach den Kondensatoren gesaugt. Ist die Verkohlung beendet, so werden alle Öffnungen verschlossen und der Ofen mit Kalkmilch überzogen, wonach man die Kohlen während etwa 8 Tagen sich abkühlen läßt. Gewöhnlich sind 20 Kilns und mehr zu einer Batterie vereinigt.

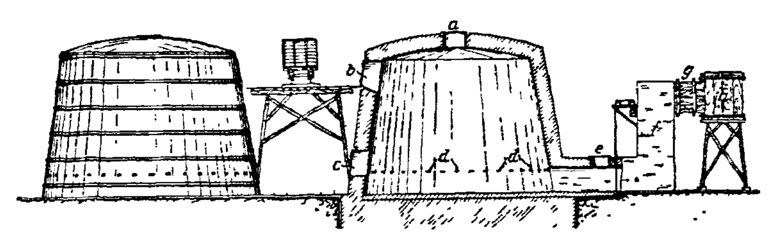


Abb. 56. Gemauerter Verkohlungsofen nach dem Meilerprinzip „Kiln". (Aus KLAR.) *a* Zündkanal mit Verschlußplatte; *b* Einfüllöffnung für Holz; *c* Entleerungstür; *d* Zuglöcher; *e* Klappe; *f* Schieber; *g* Sammelleitung.

Öfen. Während bei den Kilns die Feuergase innerhalb des Verbrennungsbehälters erzeugt werden, werden bei den SCHWARTZ- und LJUNGBERG-Öfen die Feuergase außerhalb des Ofens erzeugt.

Die SCHWARTZschen Öfen (Abb. 57) werden in verschiedenen Modifikationen gebaut, aus Rot- oder Schlackenziegeln, und mit Kalkmörtel gemauert. Von der Feuerstätte *G* aus werden die Verbrennungsgase durch ein oder mehrere Löcher im Boden der Öfen direkt auf das Holz geleitet. Beschickung und Entleerung der Öfen geschieht durch Türen *B*, die an der Giebelseite der Ofen angebracht sind. Die von den Öfen wegziehenden Gase werden anfangs durch einen oder mehrere Schornsteine fortgeführt, dann durch Kanäle aus den Öfen gesaugt und nach den Kondensatoren geleitet. Eine besondere Form dieser Öfen sind die LJUNGBERGschen Öfen (Abb. 58), die in großem Maßstabe bei Domnarfvet in Darlekarlien in Schweden in Betrieb sind.

Abb. 57. SCHWARTZscher Ofen. *A* Verkohlungsraum; *B* Tür; *G* Feuerung; *H* Öffnungen für Feuerungsgase; *I* Austritt für die Destillationsprodukte.

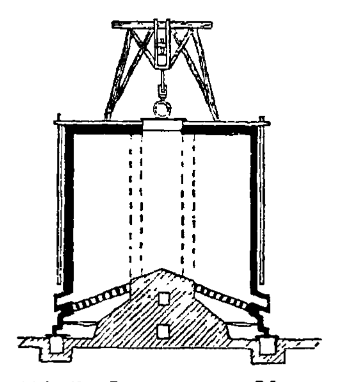


Abb. 58. LJUNGBERGs Ofen.

Natürlich ist die Ausbeute an den Nebenprodukten geringer als bei Verkohlung ohne Luftzutritt. Infolgedessen hat man in die SCHWARTZschen Öfen ganz allgemein Heizkörper eingesetzt, durch welche die Feuergase hindurchgehen. Auf diese Weise

sind sog. Röhrenöfen entstanden, wie sie in Schweden und Finland angewendet werden (Abb. 60) oder wie sie aus Abb. 59 ersichtlich sind.

Retorten. Die gewöhnlichste Form der Vorrichtung für Holzverkohlung in Deutschland, Österreich, Ungarn, Frankreich, Belgien und den Vereinigten Staaten ist die kleine, liegende, eiserne Retorte (Abb. 61—62).

Diese Retorten *R* haben etwa 1 *m* Durchmesser, 3 *m* Länge und fassen etwa 3 m^3. In der Abb. 61 ist ferner noch ersichtlich der Kastenkühler zur Kondensation der Destillate und die Leitung *L*, welche die unkondensierbaren Gase unter die Feuerung bei L_1 leitet. Die Retorten werden paarweise auf jeder Seite der Feuerstätte eingemauert. Man hat Anlagen von 30—120 Stück Retorten.

An Stelle der Öfen mit liegenden Retorten werden auch vielfach solche mit stehenden Retorten (Abb. 63) benutzt, die entweder feststehend oder beweglich

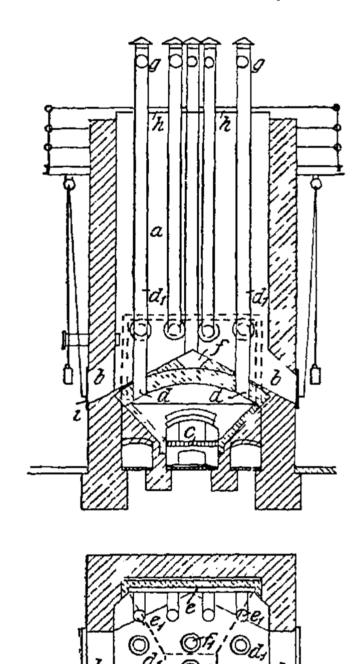


Abb. 59. Röhrenofen.
a Behälter; *b* Entleerungsöffnungen; *c* Rost; *d* Abzuglöcher; d_1, e_1 und f_1 Heizröhren; *e* und *f* Feuerzüge; *g* Drosselklappen; *h* Öffnung zum Einwerfen des Holzes.

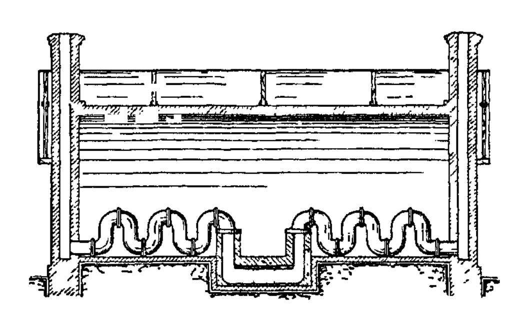


Abb. 60. Schwedischer Röhrenofen.

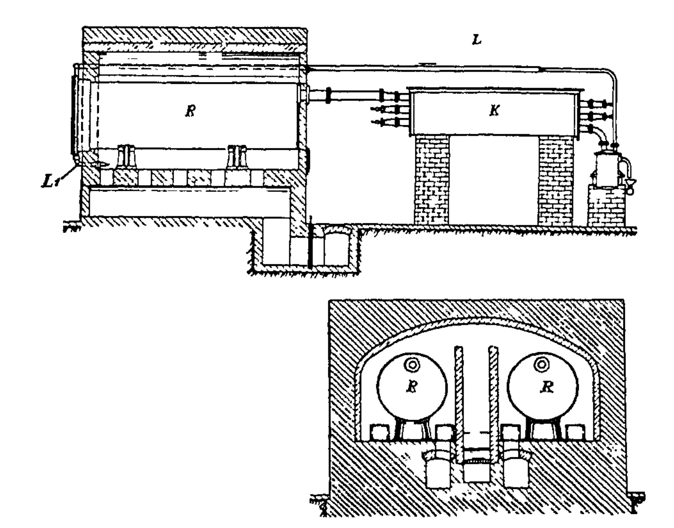


Abb. 61 und 62.
Liegende Holzverkohlungsretorte nebst Kühler.

sind. Die beweglichen Retorten haben den Vorteil, daß sie nach beendigtem Abtrieb (12—24 h) von der Kondensvorrichtung abgetrennt, mittels eines Krans herausgehoben und sofort durch eine frisch beschickte Retorte ersetzt werden können.

Bei Verwendung aller Holzverkohlungsapparate ist es vorteilhaft, das aus den Wäldern kommende Holz in der Fabrik weiter zu spalten und längere Zeit unter Dach aufzubewahren, um es völlig auszutrocknen. Dadurch wird an Brennholz bzw. Heizmaterial gespart, das Holz verkohlt leicht, die Kohlen werden nicht rissig und riechen nicht, der Holzessig wird möglichst konzentriert und die Ausbeute an Teer gut.

Die Bedienung der bis jetzt beschriebenen Retorten ist aber teuer. Deswegen hat man in Schweden große, stehende, zylindrische, eiserne Retorten, Carboöfen genannt (Abb. 64), von etwa 400 m^3 gebaut.

Der niedere Teil der Retorten ist mit Ziegeln vermauert, um nicht durch die heiße Flamme verbrannt zu werden. Von der Feuerstätte *E* aus gehen die Verbrennungsprodukte rings um die Retorte herum durch Kanäle, die von der Außenwand und in Sandverschluß ruhenden Blechschirmen begrenzt werden. Der in der Abbildung angegebene zentrale Kanal *B* dient zum Durchleiten der angezündeten Verbrennungsgase. Diese entweichen nämlich nicht direkt in den Schornstein, sondern treten eben in den Kanal ein, gelangen durch die Zwischenwand nach unten, steigen dann im anderen Teil des Kanals wieder nach oben, um endlich in den Schornstein abgeführt zu werden. Der Kanal kann auch weggelassen werden. Das Füllen der Öfen geschieht durch *C*, das Entleeren durch *D*. Die Verkohlungszeit beträgt etwa 7 Tage.

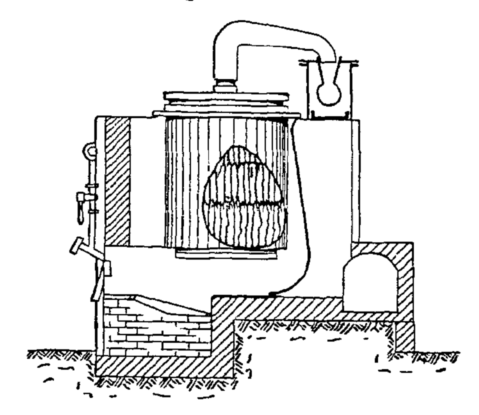


Abb. 63. Stehende Holzverkohlungsretorte.

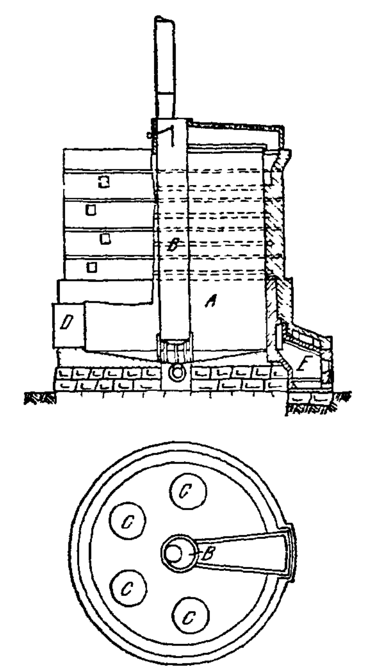


Abb. 64. Carboofen.

Wagenöfen. Die schwache Seite der großen Öfen und Retorten liegt in der lästigen Arbeit des Entleerens. Sie fordern ferner lange Zeit zum Füllen und Abkühlen, wodurch ihre Leistungsfähigkeit herabgesetzt und der Brennstoffverbrauch

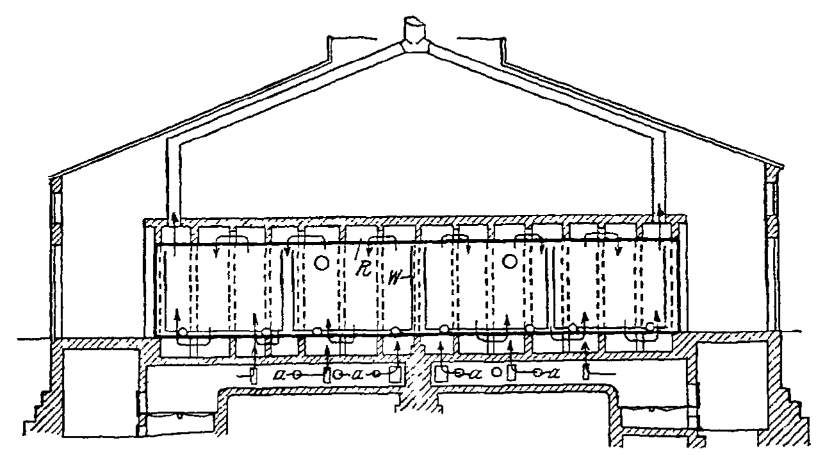


Abb. 65. Amerikanischer Wagenofen. *a* Gasbrenner der Feuerung; *R* Retorte; *W* Wagen.

gesteigert wird. Man ist deshalb zum kontinuierlichen Betrieb übergegangen, u. zw. zu den Wagenöfen, welche die geringste Bedienung erfordern und zugleich die größte Produktion ermöglichen.

Der amerikanische Wagenofen (Abb. 65 und 66) besteht aus 2 nebeneinander eingemauerten, auf Rollen ruhenden, etwa 15 *m* langen eisernen Retorten *R* mit rechteckigem Querschnitt. Das Holz wird auf Wagen *W* geladen; jeder Wagen faßt 7—10 m^3, jede Retorte kann 4—5 Wagen aufnehmen. Die Wagen werden in die Retorten eingeführt, die Türen verschlossen. Jede Retorte hat 1 oder 3 Feuerstätten, von denen aus die Verbrennungsgase durch ein gelöchertes Schutzgewölbe um die Retorten herumgehen. Gegenüber jeder Retorte befindet sich eine besondere Abkühlungs-

abteilung. Nach beendigter Verkohlung, die ungefähr 24 h in Anspruch nimmt, werden die Wagen in die Kühlkammer gezogen; gleichzeitig wird ein neuer Wagensatz zur Verkohlung eingeführt.

Es ist ferner auch eine Kombination zwischen diesen Wagenöfen und den früher beschriebenen Röhrenöfen in Benutzung. Der sog. Röhrenwagenofen (Abb. 67) besteht aus 2 nebeneinander liegenden, gemauerten Verkohlungsräumen sowie zwischen diesen liegenden Heizröhren, durch welche die Feuerstättengase geleitet werden.

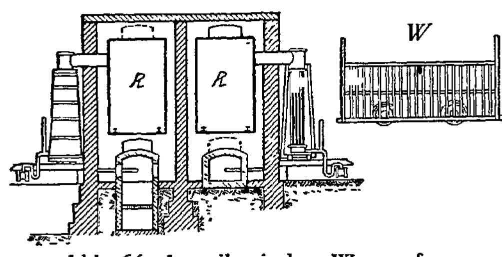


Abb. 66. Amerikanischer Wagenofen. *R* Retorten; *W* Wagen.

Schachtöfen (Abb. 68) werden gleichfalls als Verkohlungsapparate benutzt. Sie bestehen aus senkrechten, 30—60 m^3 fassenden Retorten, die mit Bodentür versehen sind. Die Retorten werden mit Holz entweder von einem besonderen Behälter aus oder mittels eines Transportbandes gefüllt. Der Behälter ist dabei als Trockenkammer für das zu destillierende Holz angeordnet in der Weise, daß die Rauch-

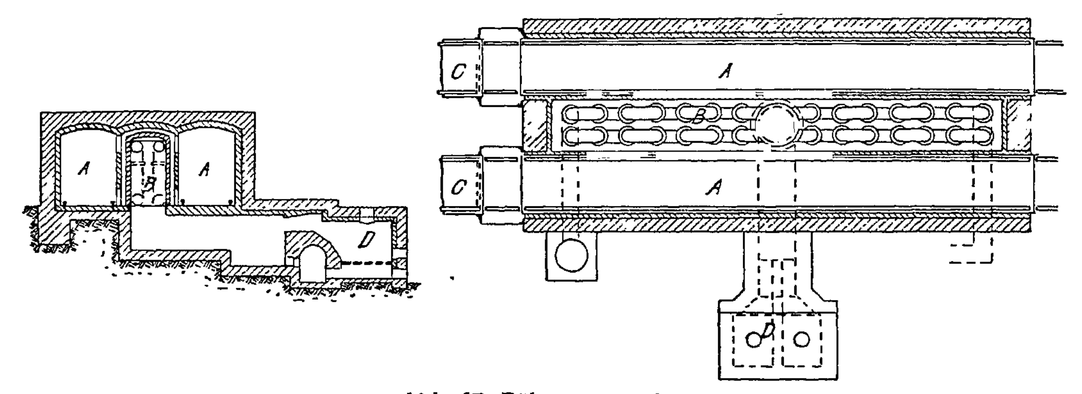


Abb. 67. Röhrenwagenofen.
A Gemauerte Retorten; *B* Heizröhren; *C* Kühler für Holzkohle; *D* Feuerstätte.

gase von der Feuerung durch die Kammer gehen. Bei beendeter Verkohlung wird die Bodentür geöffnet und die Kohle in einen darunter gelegenen Kühler entleert, worauf sofort wieder Holz eingefüllt werden kann.

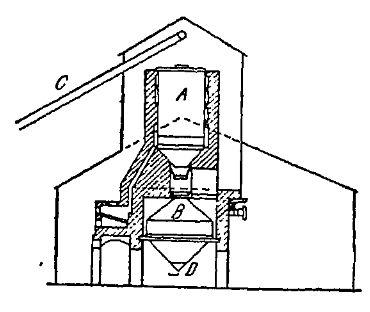


Abb. 68. Schachtofen.
A Retorte; *B* Kühler für die Holzkohle; *C* Transportband für das Holz; *D* Transportband für die Holzkohle.

In Schweden hat ein neuer Ofentyp, der Ofen von Aminoff, sich eingeführt. Der Ofen ist schief gebaut. Die Aufnahme der Wagen und das Ausziehen der Dämpfe geschieht im tieferen Ende des Kanals, das Herausnehmen der Wagen im höheren Ende. Die austretenden Dämpfe gehen, nachdem sie einen Kondenser passiert haben, abwechselnd durch einen Regenerator von Siemens und dann auf das Holz. Der Regenerator wird erhitzt, teils durch die Feuergase von einem besonderen Feuerherd, teils durch die Destillationsgase, die nicht in Zirkulation sind.

Von Tissier (*Chim. et Ind.* 5, 136 [1921]) ist ein Verfahren eingeführt worden, das die Auspuffgase von Motoren zur Holzverkohlung nutzbar macht. Derartige Anlagen sind in Algerien angeblich mit gutem Erfolg in Betrieb. Eine Anlage, die 2 Tissier-Öfen mit den Auspuffgasen einer 100-*PS*-Gasmaschine betreibt, vermag in 8—10 h 5 *t* Holz zu destillieren und liefert 1,6 *t* Holzkohle und etwa 1800 *l* Holzessig.

Zur Verkohlung von kleinstückigem Holz und Holzabfällen (in den Vereinigten Staaten von Nordamerika sollen jährlich etwa 112 Million. *t* Abfallholz anfallen) sind neuerdings folgende Verfahren vorgeschlagen und — teilweise mit Erfolg — auch praktisch erprobt worden:

1. Das SEAMAN-Verfahren (*A. P.* 1 108 403 [1914], 1 115 590 [1914], 1 236 884 [1917], 1 236 885 [1917]) ist durch die Verwendung einer schrägen rotierenden Retorte gekennzeichnet, in die oben durch einen Fülltrichter das zu verkohlende Material eingeführt wird. Es wird vor dem Eintreten in die Retorte durch einen Kolben komprimiert, derart, daß es eine Art „Verschlußkörper" bildet. Durch Schneiden bzw. Flügel wird das Material in der Retorte aufgelockert und verteilt. Am Ende der Retorte wird die Holzkohle komprimiert und kontinuierlich ausgestoßen. Über ungünstige Erfahrungen im Großbetriebe s. HAWLEY, *Ind. engin. Chem.* **20**, 106 [1928].

2. Das STAFFORD-Verfahren (*D. R. P.* 420 635 [1920]; *A. P.* 1 380 262 [1919]) verzichtet auf äußere Wärmezufuhr und nutzt die bei der exothermen Reaktion der Verkohlung frei werdende Wärme aus, nachdem zunächst das Innere der Retorte auf eine Temperatur von etwa 400° gebracht und das zu verkohlende Material auf 100—250° vorgewärmt worden ist.

3. Das POORE-Verfahren (*E. P.* 131 006 [1917], 141 417 [1918], 152 741 [1919], 162 769 [1920]; *D. R. P.* 333 062 [1919], 348 688 [1920]) benutzt eine Drehretorte und arbeitet mit überhitztem Wasserdampf (20—25% des im Destillat enthaltenen Wassers). Aggregate von 2 oder 4 Retorten werden durch gemeinsame Feuerung beheizt; auch die Abführung der dampfförmigen Destillate erfolgt in eine gemeinsame Sammelleitung. Die Entleerung der Retorte wird durch Einblasen von Dampf bewirkt.

4. Das SAWTELLE-Verfahren (*A. P.* 1 374 887 [1918]), eine Kombination von Holzverkohlung und Holzvergasung, sieht einen Gegenstromgenerator vor, in dem oben das Destillationsgut getrocknet wird, während in der Mitte die Verkohlung stattfindet und im unteren Teile eine Vergasung der gebildeten Holzkohle erfolgt. Das nach oben abströmende heiße Gas liefert die zum Trocknen und zur Verkohlung der Holzabfälle erforderliche Wärme.

Von weiteren Verfahren seien hier nur noch erwähnt: das WHITAKER-PRITCHARD-Verfahren (*A. P.* 1 110 820 [1914], 1 110 850 [1914]), das Carbocit-Verfahren (*D. R. P.* 387 577 [1918], 394 196 [1918], 340 553 [1919]) bzw. Carburit-Verfahren (über „Carbocit" — früher „Bertzit" — und „Carburit" siehe Feuerungstechnik **9**, 93 [1921] und *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **70**, 1025 [1926]) und die Verfahren von STRACHE und POLCICH (*D. R. P.* 409 475 [1922], 427 587 [1922], 442 209 [1922]; über das Produkt „Lignicit" s. *Chem.-Ztg.* **49**, 186 [1925]).

In Frankreich werden neuerdings große Anstrengungen gemacht, um mittels transportabler Holzverkohlungsöfen nach dem Meilerprinzip Holzkohle für die Verwertung als Motorentreibstoff (Vergasung in Generatoren) zu gewinnen (vgl. *Chim. et Ind.* **15**, 474 [1926]). — Über sog. „Naßverkohlung von Holz" (auch eingedickter Sulfitlauge) s. SCHWALBE, *Papierfabrikant* **1924**, 169, und *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 1173 [1927]; **42**, 385 [1919].

Verkohlung von Kienholz.

Teermeiler. Das Kernholz der Kiefer, namentlich von dem Stock, enthält viel Harz, 15—30% vom Trockengewicht des Holzes. Die Verarbeitung dieses Kienholzes erfordert daher eine besondere Technik, wobei der Teer das Hauptprodukt ist. Die Stöcke werden nach dem Schlagen der Bäume mehrere Jahre stehen gelassen. Dadurch vermodert der Splint, das Kernholz trocknet aus, und der Stock kann leichter losgebrochen werden. Man kann das Kienholz entweder in besonderen Teermeilern oder in Retorten verarbeiten. Auch wäre es möglich, das Harz zu extrahieren.

Die Teermeiler (Abb. 69) werden auf einem hügeligen Boden gebaut, wie die Abbildung zeigt. Die Kohlungsstätte ist somit hier trichterförmig. Im tiefsten Punkt ist der „Schuh" aufgemauert, in den der Teer während der Verkohlung fließt, um mittels einer Rinne in das Teergefäß geleitet zu werden. Der Meilerboden muß so luftdicht wie möglich mit Fichten- und Birkenrinde oder Schindeln belegt werden, auf die ein Lager von minderwertigem Kienholz kommt. Darauf folgt das gespaltete Kienholz, das so sorgsam und dicht wie möglich gelegt wird, so daß das ganze einen runden Hügel bildet. Schließlich wird der Meiler mit einer Lage von Brennholz bekleidet, auf die die Bedeckung, gewöhnlich große Stücke von nassem Moos, auch frischem, noch laubhaltigem Birkenreisig, kommt. An den Fuß des Meilers, der keine Bedeckung hat, wird trockenes, kleingespaltetes Brennholz gelegt.

Die Zündung des Meilers geschieht am Fuß rings um den Meiler. Es muß nun das Feuer so geleitet werden, daß es den ganzen Meiler wie eine Haube umgibt. Der Teer wird dann durch die strahlende Wärme ausgeseigert und fließt nebenan in den Schuh.

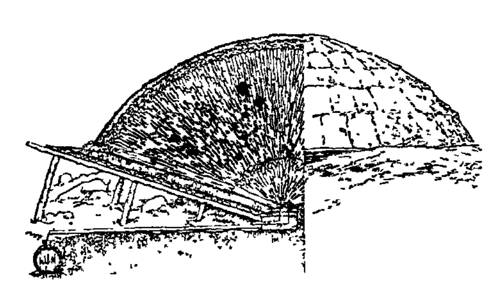


Abb. 69. Teermeiler.

Der größte Teil der Kohlen wird somit hier gänzlich verbrannt. Die Meiler sind gewöhnlich von solcher Größe, daß sie etwa 40 Fässer Teer zu je 125 *l* geben. Die Fässer werden an den Aufkaufplatz, den Teerhof, transportiert, wo der Teer gelagert und das allmählich abgesonderte Wasser, das Schwarzwasser oder Pärma, entfernt wird.

Der Teer muß sich zwischen den Fingern fett anfühlen und möglichst hell, amorph, nicht körnig (von Harzkrystallen) sein. Die größten Teerhöfe im Norden liegen in Archangel, Uleaborg und Umea. Der von Nordland und Finnland kommende Teer geht gewöhnlich unter dem Namen Stockholmer Teer. Das Pärma wurde früher zum Schwellen der Häute in Gerbereien benutzt. Zurzeit hat es fast keinen Wert. Man rechnet mit einer Ausbeute von 30 *l* Teer pro 1 m^3 Kienholz und dazu 5—10 *Vol.-%* von Holzkohle.

Kienholz wird auch in Öfen und Retorten (Abb. 70), in denen man anfangs das Terpentinöl mit Dampf abtreibt, trocken destilliert. Bei diesem Verfahren sind die meisten Methoden, die beim trockenen Destillieren von Holz vorkommen, versucht worden. Als Ausbeute pro 1 m^3 Kienholz wird angegeben: 35 *kg* Teer, 6—8 *kg* Terpentinöl und 0,35 m^3 Holzkohle. Es scheint, daß diese Technik, die sehr wertvolle Produkte gibt, in eine günstige Lage kommen könnte, wenn die Extraktionsmethode eingeführt würde.

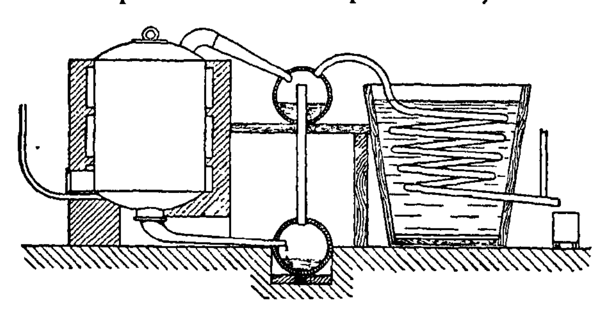
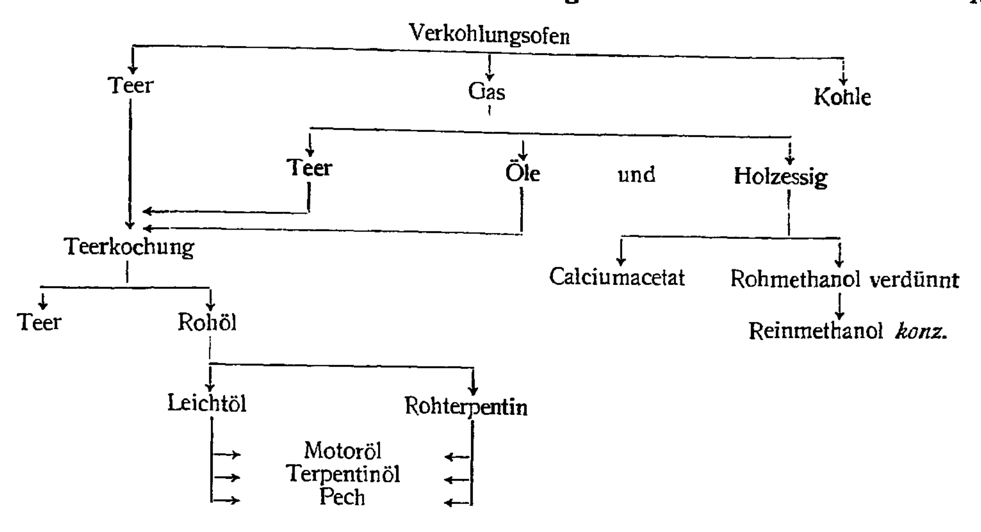


Abb. 70. Destillationsapparat für Kienholz.

Verarbeitung der Destillationsprodukte. Als Produkte der Holzverkohlung entstehen außer der Holzkohle unkondensierbare Gase, Holzessig, der auf Calciumacetat und Methylalkohol verarbeitet wird, Teer und Öle. Die Tafel auf Seite 185 oben gibt ausführlicher an, welche Zwischen- und Endprodukte bei der Destillation von Nadelholz gewonnen werden.

Ein Teil des Teers, besonders jenes aus Buchenholz, wird in besonderen Fabriken zur Gewinnung von Guajacol (Bd. **II**, 657) und Kreosot verwendet. Die Öle, welche beim Verkohlen von Nadelholz abfallen, bilden das Rohmaterial für die Herstellung des Kienöls.

Von den Verkohlungsapparaten gelangen die Destillationsprodukte durch einen Wasserverschluß nach den Kondensatoren, die aus wassergekühlten kupfernen



Röhren bestehen. In diesen werden Holzessig, Öle und Teer kondensiert, wobei der Teer zu Boden sinkt. Das unkondensierbare Gas hat etwa folgende Zusammensetzung und folgenden Brennwert:

	Zusammensetzung	Verbrennungswärme pro 1 *l*	Heizwert
CO_2	56 *l*	—	—
CO	34 „	3,06 *Kcal.*	104,0 *Kcal.*
CH_4	8 „	8,04 „	67,7 „
C_2H_4	2 „	13,90 „	27,8 „
	100 *l*		199,5 *Kcal.*

Die Gase enthalten, wenn bei der Verkohlung nicht über 400° gegangen wurde, weder Wasserstoff noch aromatische Kohlenwasserstoffe. 1 m^3 liefert nach der obigen Berechnung bei der Verbrennung rund 2000 *Kcal.* oder etwa doppelt so viel wie 1 m^3 Halbwassergas. Das Holzgas ist daher besonders zum Betrieb von Verbrennungsmotoren sehr geeignet. Die Verbrennungswärme ist etwa 3,8 % von derjenigen des Holzes. 1 *kg* Holz gibt rund 90 *l* und 1 m^3 Holz 30 m^3 Gas. Vom Trockengewicht des Holzes gehen etwa 15 % in das Holzgas über, d. i. etwa dieselbe Menge, die man bei der trockenen Destillation der Steinkohlen erhält.

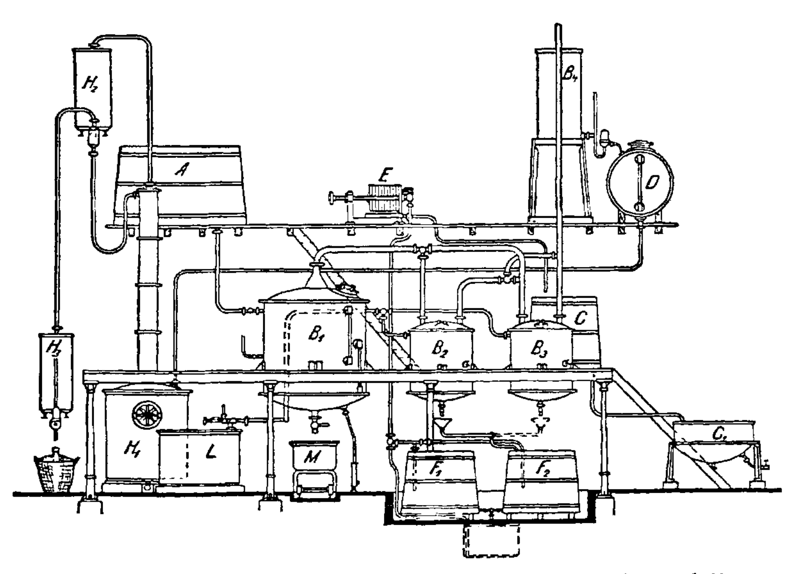


Abb. 71. Dreiblasensystem zum Entteeren des rohen Holzessigs nach KLAR. *A* Behälter für geklärten Holzessig; B_{1-3} Destillationsblasen; B_4 Kühler; *C* Bottich für filtrierte Calciumacetatlauge; *D* Behälter für rohen verdünnten Holzgeist; *E* Filterpresse; F_{1-2} Bottiche für rohe Calciumacetatlauge; G_1 Eindampfpfanne; H_{1-3} Rektifizierapparate für Holzgeist; *L* Kalkmilchkasten; *M* Teertransportkasten.

Entteerung des rohen Holzessigs, Darstellung von Calciumacetat und rohem Holzgeist. Der direkt aus den Kondensatoren kommende rohe Holzessig enthält

noch viel Teer. Gewöhnlich wird der Holzessig, nachdem er in großen Behältern sich geklärt hat, erst destilliert, wobei der größte Teil des Teers, der Blasenteer, zurückbleibt.

Vielfach wird der Holzessig periodisch im Dreiblasensystem (Abb. 71) destilliert, das aus 3 kupfernen Blasen B_1 bis B_3 besteht. In der ersten Blase B_1 wird der Holzessig mittels indirekten Dampfes destilliert; die beiden anderen Blasen B_2 und B_3 enthalten Kalkmilch, durch welche die Holzgeistdämpfe hindurchgehen. Wenn der Inhalt der Blase B_1 anfängt sauer zu werden, wird er entleert und die Blase von A wieder gefüllt, worauf A neue Füllung bekommt. Die Methylalkohol enthaltenden Dämpfe werden in B_2 und B_3 von Essigsäure befreit, so daß man also direkt durch die Destillation des Holzessigs eine verdünnte Calciumacetatlösung und eine verdünnte Holzgeistlösung erhält, die in dem Kühler kondensiert wird. Die Wirkung des Kalkes beschränkt sich aber nicht auf die Neutralisierung der Essigsäure. Gleichzeitig verseift er auch das vorhandene Methylacetat zu Calciumacetat und Methylalkohol. Ferner führt er Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd, Furfurol) in harzartige Produkte über und emulgiert, verseift und bindet einen Teil der leichten Teeröle und Phenole. Es resultiert so eine kaffeebraune, eigentümlich und stark riechende trübe Flüssigkeit, die sich bei Vorhandensein schwacher Alkalität schnell klärt. Der Bodensatz enthält Sand, basisches Eisen- und Aluminiumacetat, Verbindungen von Kalk mit den Harzen u. a. m.

Der Inhalt der Blasen B_2 und B_3 wird den Bottichen F_1 und F_2 zugeführt und von hier mittels einer Pumpe durch die Filterpresse E gedrückt, von wo das Filtrat nach dem Bottich C gelangt, um von hier aus in die Konzentrationspfannen G_1 übergeführt zu werden. Bei manchen Anlagen befindet sich neben der Blase B_1 noch ein Kühler, in welchem ein Teil der rohen Essigsäure kondensiert wird, um zur Neutralisation des etwa noch alkalischen Inhalts des Bottichs F_1 und F_2 zu dienen.

Abb. 72. Trockenwalze.
A Behälter für *konz.* Acetatlösung; *B* Kessel für *konz.* Acetatlösung mit konstantem Niveau; *C* rotierende Trockentrommel; *D* Messer zum Abschaben des festen Acetats.

Der Holzessig kann kontinuierlich in Kupferkesseln (4 m^3 Rauminhalt) destilliert werden, die mit Dampfspirale für indirekten Dampf versehen sind und aus denen der Teer jeden vierten Tag abgezapft wird. Dem Destillat wird Kalk in großen, mit Rührer versehenen, hölzernen Behältern bis zu schwach saurer Reaktion zugesetzt, worauf die Lösung in eisernen Kochern mittels indirekten Dampfes entspritet wird. Die zurückbleibende Acetatlösung wird nach dem Klären durch ein Filter geschickt. Sie wird in verschiedener Weise verarbeitet. Entweder wird sie in eisernen oder kupfernen Pfannen, durch deren Doppelboden Dampf geleitet wird, bis zu einem dicken Krystallbrei eingedampft, dem man den Rest des Wassers (etwa 60%) auf eisernen Plandarren, die mit Feuergasen oder durch direktes Feuer geheizt werden, entzieht. Öfter wird er auch auf den gemauerten Flächen über den Verkohlungsretorten zur Trockne gebracht. Oder — und das ist für größere Anlagen empfehlenswerter — die Lösung wird in einem Dreikörperapparat (Bd. I, 27, Abb. 45 und 46) bis zu einer Konzentration von etwa 33% eingedampft und dann in offenen Pfannen oder — zur Bewältigung großer Massen — auf Walzentrocknern (Abb. 72) eingetrocknet. Der Hauptteil der letzteren ist ein rotierender dampfgeheizter Zylinder, der, in die Acetatlösung eintauchend, sich mit einer dünnen Schicht der Flüssigkeit bedeckt. Diese trocknet schnell während einer einmaligen Umdrehung des Zylinders ein und wird vor erneuter Benetzung des letzteren durch einen Schaber entfernt. Zumeist zieht man es vor, auf den Trockenwalzen den Wassergehalt des Salzes nur auf etwa 40% herunterzudrücken und das Produkt in Plandarren oder auf einem Fertigtrockner, d. h. einem endlos rotierenden Metallband, das sich in einem gemauerten, mit heißer Luft oder Feuergasen beheizten Raum bewegt, völlig von Feuchtigkeit zu befreien. Für die Konzentration der Calciumacetatlösung hat sich auch die Verdampfung in Dünnschichtverdampfern, Bd. I, 21 (KESTNER-Apparate), gut bewährt. Für die Fertigtrocknung des Acetatbreies auf Bandtrocknern werden vielfach HUILLARD-Trockner benutzt. Es resultiert der Graukalk des Handels, der etwa 80% Calciumacetat enthält. Als Beimengungen birgt er in relativ erheblicher Menge Ameisensäure und Propionsäure, ferner Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Croton- und Angelicasäure.

Außer Graukalk findet man im Handel noch Braunkalk (70—75%) und Schwarzkalk (55—68%). Braunkalk wird erhalten aus mit Kalkmilch neutralisierter roher Holzessigsäure. Die *konz.* Lösung wird während der Einkochung mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, wobei sich harzähnliche Massen ausscheiden, welche abgeschöpft werden. Schwarzkalk wird erhalten, wenn die Retortengase mit Kalkmilch neutralisiert werden (s. auch Bd. IV, 654).

Statt den rohen Holzessig durch Destillation zu entteeren, kann man auch seine Dämpfe durch Waschen mit Ölen vom Teer befreien, nachdem man durch Abkühlung auf etwa 100° die größte Menge desselben niedergeschlagen hat. Nach dieser Entteerung werden sie kondensiert. Das Kondensat wird mit Kalk neutralisiert und entgeistet, oder es wird umgekehrt erst der Methylalkohol abgetrieben und dann die Neutralisation vorgenommen. Leitet man die entteerten Dämpfe auf festen Kalk, so erhält man direkt eine etwa 25%ige Acetatlösung. Durch dieses Auswaschverfahren vermindert man den Dampfverbrauch und erspart so viel Brennmaterial, daß auch die Verarbeitung von Nadelholzessig auf Acetat und Methylalkohol rentabel wird. Besonders zweckmäßig ist es, als Waschmittel Teer oder Holzessig selbst oder Gemische beider zu verwenden und die Waschung mehrmals, u. zw. bei stetig abnehmender Temperatur, auszuführen. Man gewinnt dann einen fast völlig teerfreien Holzessig (F. H. MEYER, *D. R. P.* 189 303).

Praktisch arbeitet man nach dieser Methode derart, daß man die aus der Vorlage der Retorten kommenden Dämpfe einen Teerwäscher aus Holz passieren läßt, der ähnlich wie ein Scrubber der Leuchtgasfabriken mit Holzgittern gefüllt ist und mit seinem eigenen Kondensat gespeist wird. Eine Zirkulationspumpe hebt die am Boden des Turmes befindliche Flüssigkeit auf seinen oberen Teil. Beim Herunterfließen nimmt sie den größeren Teil des Teeres mit, und die aus dem Turm gehenden Dämpfe sind so rein, daß sie bei der Kondensation eine fast ebenso gute Säure geben wie eine destillierte Säure. Man kombiniert zweckmäßig diese einfache Methode mit der Neutralisation der Essigsäure und Konzentration der Lösung von Calciumacetat in der Weise, daß man die im Turm gereinigten Dämpfe durch einen zweiten Turm schickt, der mit in Calciumacetatlösung gelöschtem Kalk gespeist wird. Dieser entzieht den Dämpfen die Säure; sie gehen säurefrei in den Kondensator, in welchem das Kondensat zur Holzgeistdarstellung benutzt wird, oder in 2 hintereinander geschaltete Kondensatoren, deren erster einen Teil des Wassers ausscheidet, so daß man eine etwas stärkere Holzgeistlösung bekommt. Die *konz.* Lösung von Calciumacetat, die im zweiten Turm erhalten wird, geht, wie früher angegeben, zur Trockenwalze, wo sie auf fertige Ware verarbeitet wird. Die Holzgeistlösung wird in Maischkolonnen kontinuierlich entspritet.

Bei obenstehenden Methoden werden die bedeutenden Wärmemengen, welche die aus den Retorten kommenden Destillationsprodukte mitführen, gar nicht ausgenutzt. Je verdünnter der rohe Holzessig ist, desto notwendiger ist es, um ökonomisch zu arbeiten, diese Wärme bei der Konzentration der Lösung nutzbar zu machen. Da nun Nadelholz stets einen viel verdünnteren Holzessig als Laubholz liefert, ist es eine unerläßliche Bedingung der Wirtschaftlichkeit, die vorhandene Wärmemenge auszunützen. Es ist deshalb notwendig, mit Vakuumkochern (mehrstufigen Vakuumverdampfern, Bd. I, 24) zu arbeiten, wodurch allerdings die Anlagekosten erhöht werden. Die Destillationsprodukte werden durch Heizkörper geleitet, die in einem Vakuumkessel eingebaut sind, welcher den zu destillierenden Holzessig enthält; dieser Kessel dient demnach als Kühler für die Retortenofengase und als Destillationskessel für den Holzessig. Die durch Kondensation der Retortendämpfe freigewordene Wärme genügt, um das Kondensat, den rohen Holzessig, zu destillieren, so daß man keinen besonderen Brennstoff für diese Operation braucht (*D. R. P.* 193 382, F. H. MEYER, Hannover-Hainholz).

Die Entspritung der destillierten Holzessigsäure. Bei der Aufarbeitung des Holzessigs durch Destillation wird natürlich das Destillat nur so lange dem Behälter für rohen Holzgeist zugeführt, als Methanol darin nachweisbar ist. (Nachdem $^1/_5$ überdestilliert ist, sind etwa 90% übergegangen.) Dieser rohe Holzgeist, welcher etwa 60 Tl. Methylalkohol, 25 Tl. Aceton, 8 Tl. Aldehyde, Ketone, Allylalkohol, Öle und 17% Wasser enthält, wird nun mit Kalk versetzt. Nach vollständiger Klärung wird die Lösung in einen Spirituskolonnenapparat übergeführt. Man nimmt gewöhnlich 4 Fraktionen. Die erste Fraktion mit einem Gehalt von 75—80% enthält noch Öle, die sich beim Verdünnen mit Wasser zeigen. Diese Fraktion geht zu einem besonderen Behälter. Die zweite Fraktion, die sich klar in Wasser löst, steigt bis zu einem Gehalt von 96%, der darauf wieder abnimmt. Bei etwa 80% fangen Öle an überzugehen; hiermit beginnt die dritte Fraktion, die bis 30% fortgeht. Die vierte Fraktion geht bis 0%. Erste und dritte Fraktion werden vereinigt, verdünnt und wieder im Kolonnenapparat destilliert. Die letzte Fraktion geht zum rohen Holzgeist (vgl. auch Methanol).

In Schweden und wohl auch anderswo wird oftmals genau so gearbeitet wie beim Verarbeiten der Maische in den Spiritusfabriken (s. Äthylalkohol, Bd. **I**, 722 ff., ferner Destillation, Bd. **III**, 607 ff.). Man benutzt einen Apparat mit Maisch- und Rektifikationskolonnen, Dephlegmator und Kühler. Die Holzessigsäure geht kontinuierlich auf den obersten Boden der Maischkolonne ein, fließt dann von Boden zu Boden und geht unten entgeistet ab. Durch hinaufströmenden Dampf wird die Säure entspritet. Die Dämpfe vom obersten Boden gehen in die Rektifikationskolonne, in welcher der Gehalt an Holzgeist verstärkt wird. Nachdem die Konzentration im Dephlegmator gesteigert worden ist, werden die Dämpfe im Kühler vollständig mit einem Gehalt von 21—30% Holzgeist kondensiert. Dieser Holzgeist wird dann weiter verarbeitet, wie früher erwähnt ist.

Die vom Holzgeist befreite Holzessigsäure wird in großen, mit Rührwerk versehenen Behältern mit Kalk neutralisiert und die Lösung, wie angegeben, zur Trockne gebracht.

Man kann den Rohholzessig auch — z. B. nach dem Verfahren von HELBRONNER und CRIQUEBEUF, vgl. Essigsäure-Ester, Bd. **IV**, 681 — einem Veresterungsverfahren unterziehen, um so wertvolle Lösungsmittel zu gewinnen, oder man kann ihn direkt auf *konz.* Essigsäure verarbeiten (vgl. Essigsäure, Bd. **IV**, 657). Durch beide Methoden gelingt es — unter Umgehung der Herstellung und Zersetzung von Graukalk — direkt die Essigsäure des Rohholzessigs in eine verkaufsfähige, hochwertige Form zu überführen.

Verarbeitung des Holzteers. Der Holzteer ist sehr verschieden zusammengesetzt. Die bei 30 *mm* Druck bis 150° übergehende Fraktion des Nadelholzteers besteht aus Terpenen, anderen Kohlenwasserstoffen und Phenolen, Fraktion 150—250° aus Polyterpenen, anderen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Phenolen. Fraktion 250—300° enthält bei Meilerteeren Harzsäuren und Harz, auch höhere Fettsäuren. Im Vorlauf der Teeröle hat man Aldehyde und Ketone, darunter Diacetyl, das ihm die gelbe Farbe und den scharfen Geruch verleiht, nachgewiesen, ferner Furfurol, Methyl- und Dimethylfuran, alles Bestandteile, die der Cellulose entstammen. Unter den Kohlenwasserstoffen findet man Benzol, Toluol und Xylol, die Harzen ihr Dasein verdanken. Unter den Phenolen des Laubholzteers überwiegen Kreosot und Guajacol. Die Menge der einzelnen Fraktionen ist sehr verschieden. Der Destillationsrückstand ist Pech.

Im allgemeinen wird der Rohteer nur durch Entfernung des Wassers auf Handelsware verarbeitet. Dies geschieht entweder nur durch Lagerung wie beim Meilerteer oder durch Erhitzung mit direktem Dampf in mit kupfernen Dampfspiralen versehenen hölzernen Behältern, wobei nach der Abkühlung das Wasser von dem Teer abgezapft wird.

Öle, welche der Rohteer immer und besonders beim Verarbeiten von Nadelholz enthält, werden nebst dem Wasser in Kupferkesseln mit sowohl indirektem wie direktem Dampf abdestilliert. Man erhitzt mit direktem Dampf, solange Öle übergehen; nachher wird mit indirektem Dampf der Teer wasserfrei gemacht. Vom Teer destillieren bei 30 *mm* Druck etwa: bis 150° 17%, von 150 bis 250° 43%, von 250 bis 290° 14%; Pech 23%, Verlust 3%. Meilerteer dagegen gibt etwa folgendes Resultat: bis 150° 17%, von 150 bis 250° 26%, von 250 bis 290° 40%; Pech 16%, Verlust 1%. Meilerteer enthält somit viel mehr Harzsäuren als Fabrikteer.

Die von dem Teer abdestillierten Öle, die aus Vorlauf und bei Nadelholz als Material aus Holzterpentinöl und etwas Teer bestehen, werden redestilliert in einem Apparatensystem, wie es etwa Abb. 73 veranschaulicht. Die Kupferblase ist mit Anordnungen für direkten und indirekten Dampf versehen. Das Destillat passiert 1 oder 2 wohl isolierte Laugenwäscher *a* und *b*, in denen die Destillationsprodukte mit Natronlauge von etwa 10% gewaschen werden. Die Dämpfe werden zuletzt in einem Spiralkühler kondensiert und vom Wasser getrennt. Unkondensierte Gase gehen durch das Rohr *c* in die freie Luft. Man destilliert zuerst mit indirektem Dampf den Vorlauf; darnach wird das rohe Terpentinöl wie immer mit direktem Dampf abgetrieben. In der Destillationspfanne bleibt ein teerartiger Rest, der zum Teer geht.

Das rohe Holzterpentinöl wird teils als solches verkauft, teils direkt zu Konsumware verarbeitet. Die Reinigung wird mit Natronlauge und Schwefelsäure in einem

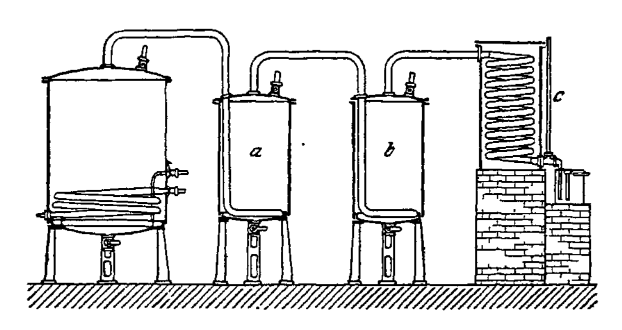
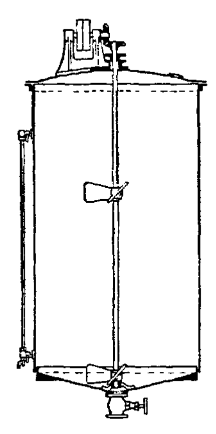


Abb. 73. Teeröldestillationsapparat.


Abb. 74. Wäscher zum Reinigen von Terpentinöl.

Wäscher (Abb. 74) vorgenommen. Mit Natronlauge wird zuerst kräftig umgerührt, wonach mit Wasser gewaschen wird. Darauf folgt eine Behandlung mit etwa 2% allmählich zugeführter Schwefelsäure von 60° *Bé*, wobei die Temperatur von 30° nicht überstiegen werden darf, und erneute Waschung mit Wasser. Darauf wird das Öl in einem Kolonnenapparat redestilliert, u. zw. erst mit indirektem Dampf bis zum *spez. Gew.* 0,855 (Vorlauf), dann mit direktem Dampf, wobei das Holzterpentinöl übergeht, anfangs gelb, dann farblos, zuletzt wieder gelb. Die gelben Öle gehen zurück zum Rohterpentin. Der farblose Teil ist die Handelsware Holzterpentinöl oder reines Kienöl.

Das Terpentinöl kommt, wie angeführt, vorgebildet im Holz vor. Es ist demnach klar, daß das Öl, welches schon vor dem eigentlichen Anfang der Kohlung übergeht, am leichtesten zu reinigen ist und das beste Öl gibt. Sobald das Terpentinöl zusammen mit den Ölen und Teer, die bei der trockenen Destillation entstehen, übergeht, ist es schwieriger zu reinigen und kann überhaupt nicht von gesättigten, aliphatischen und cyclischen Ölen von gleichem Siedepunkt befreit werden.

Verwendung der Holzverkohlungsprodukte. Holzkohle, zumal die Meilerkohle, dient vor allem für hüttenmännische Arbeiten (Holzkohleneisen) (in den Vereinigten Staaten, in Rußland, Ungarn und Schweden), ferner zur Erzeugung von Schwarzpulver, für den Hausbrand (besonders in Frankreich), für Zwecke des Handwerks, für die Herstellung von aktiver Kohle (vgl. diese unter Kohlenstoff), von sog. „Glühkohle“, Bügelkohle u. s. w.

Calciumacetat (Graukalk) wird auf Essigsäure (Bd. IV, 641) und andere essigsaure Salze (Bd. IV, 665) sowie auf Aceton (Bd. I, 105) verarbeitet. Bei Darstellung des letzteren erhält man als Nebenprodukte Methyläthylketon und sog. Acetonöle (weiße und gelbe), die ihre Entstehung den höheren, im Graukalk vorhandenen Fettsäuren verdanken (s. Bd. I, 111).

Holzgeist wird als Rohmethanol oder Reinmethanol in den Handel gebracht. Aus ersterem wird sog. Denaturierungsholzgeist gewonnen, welcher zum Denaturieren von Spiritus dient. Reinmethanol findet vorzugsweise für die Erzeugung von Farbstoffzwischenprodukten (Dimethylanilin, Formaldehyd) und Heilmitteln Verwendung (s. Methanol).

Holzteer wird als Meilerteer und als weniger wertvoller Fabrikteer, herrührend von den Holzdestillationswerken, gehandelt. Nadelholzteer dient als Anstrichmittel für Schiffe, Holzgeräte, Taue. Laubholzteer wird zum großen Teil verheizt bzw. in Verbrennungsmotoren verbraucht. Die Schweröle dienen Imprägnierungszwecken; die aus den schweren Ölen des Buchenholzteers gewonnenen Phenole Guajacol und Kreosot bilden das Ausgangsmaterial für Heilmittel (siehe Kreosotcarbonat u. s. w.). Die leichten Teeröle werden statt des Benzins zum Betrieb von Verbrennungsmotoren benutzt. Gleiche Verwendung findet der Vorlauf des Nadelholzteers. Über die Verwendung des aus dem Kienöl gewonnenen Terpentinöls s. d. und Harzindustrie (Bd. VI, 121). Das Pech, fast ausschließlich von der Hartholzdestillation herrührend, findet beschränkte Verwendung als Asphaltersatz.

Wirtschaftliches. Die Menge des jährlich auf der Erde verkohlten Holzes (ist für 1924) auf 3 Million. *t* geschätzt werden. In Deutschland und im ehemaligen Österreich-Ungarn wurden 1914 zusammen rund 1 Million. *rm*, in den Vereinigten Staaten rund 3 6 Million *rm* Holz verkohlt. Es wurden (1914) erzeugt in Deutschland und Österreich-Ungarn zusammen rund 25 000 *t* Holzkalk und rund 8500 *t* Rohholzgeist, in den Vereinigten Staaten rund 80 000 *t* Holzkalk und 27 000 *t* Rohholzgeist. Vor dem Kriege wurde ein großer Teil der amerikanischen Graukalkproduktion nach Europa, vor allem nach Deutschland, ausgeführt. Zurzeit (1928/29) dürfte die Jahreserzeugung an Holzverkohlungsprodukten etwa wie folgt geschätzt werden: Graukalk: Europa 45 000 bis 50 000 *t*, Vereinigte Staaten von Nordamerika etwa 70 000 *t*. Holzgeist: Europa 14 000 – 15 000 *t*, Vereinigten Staaten von Nordamerika 15 000 *t* (= 24 000 *t* Rohholzgeist). An der Spitze der europäischen Holzverkohlungsländer steht die Tschechoslowakei; dann folgen Deutschland, Rumänien, Frankreich, Jugoslawien, Schweden, Polen u. s. w. Die deutsche Graukalkerzeugung, die vor dem Kriege (1913) 18 000 *t* betrug, ist geringer geworden; die Holzgeisterzeugung (1913 = 3600 *t*) dürfte sich kaum geändert haben. Die deutsche Holzkohlenerzeugung betrug vor dem Kriege etwa 66 000 *t*, die der Vereinigten Staaten etwa 400 000 *t* jährlich. Nicht unbeträchtlich ist auch noch die Holzverkohlungsindustrie Canadas; Vorkriegserzeugung: 8500 *t* Holzkalk, 2800 *t* Holzgeist, 72 640 *t* Holzkohle. Anfänge einer Holzverkohlungsindustrie finden sich in Japan, Ostindien und Südamerika.

Genaue Zahlen lassen sich leider für fast alle obengenannten Länder nicht bringen. Nur über die Erzeugung von Holzverkohlungsprodukten in den Vereinigten Staaten von Nordamerika liegt eine genaue Produktionsstatistik vor im amtlichen Censusbericht für 1927 („Wood Destillation and Charcoal Manufacture", Washington 1929). Auch die Ein- und Ausfuhrstatistik Deutschlands gibt nur ein mangelhaftes Bild vom deutschen Außenhandel in Holzdestillationsprodukten, da verschiedene wichtige Erzeugnisse zusammen mit anderen angeführt werden. Folgende Zahlen (*dz*) seien hier wiedergegeben:

1. Graukalk (Ausfuhrwerte enthalten auch Schweinfurtergrün, Ammonium-, Chrom- und Kupferacetat vgl. 3):

	1908	1912	1926	1927	1928
Einfuhr	173 935	216 896	32 679	59 062	50 690
Ausfuhr	11 065	13 541	17 511	27 441	36 509

2. Essigsäure (einschließlich Eisessig und Essigsäureanhydrid):

	1908	1912	1926	1927	1928
Einfuhr	42	178	–	310	7
Ausfuhr	12 693	17 707	85 731	83 899	89 006

3. Eisenbeize, Schweinfurtergrün, Ammonium-, Chrom- und Kupferacetat (vgl. 1):

	1908	1912	1926	1927	1928
Einfuhr	10 035	8 175	968	263	738
Ausfuhr	11 065	13 541	17 511	27 441	36 509

4. *a)* Holzgeist (Methanol) roh (Ausfuhrwerte, vereinigt mit Aceton, vgl. 4 *b*):

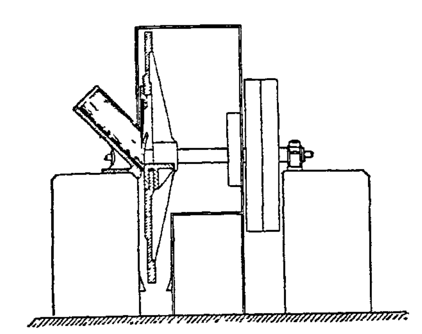
	1908	1912	1926	1927	1928
Einfuhr	58 543	93 980	19 494	24 889	41 657
Ausfuhr	9 020	2 633	4 490	1 161	2 045

	1908	1912	1926	1927	1928
4. *b)* Holzgeist (Methanol), Aceton, gereinigt, Formaldehyd in wässeriger Lösung:					
Einfuhr	1 197	16	64	325	216
Ausfuhr	29 175	46 554	111 266	131 799	125 633
5. Aceton, roh (vgl. 4 *b*):					
Einfuhr	875	9 120	725	111	16
Ausfuhr	9 020	2 633	2 490	1 161	2 045
6. Holzkohle:					
Einfuhr	241 738	157 296	63 744	84 271	76 962
Ausfuhr	94 371	169 502	83 780	110 717	106 968

Literatur: H. BERGSTRÖM und G. WESSLÉN, Om träkolning. 2. Aufl. Stockholm 1918. — E. BÖRNSTEIN, Holzverkohlung. (In: Chemische Technologie der Neuzeit, herausgegeben von O. DAMMER, neubearbeitet von FR. PETERS. Bd. I, 126—151 [1924]). — G. BUGGE, Die Holzverkohlung und ihre Erzeugnisse. Sammlung Göschen, Nr. 914. Berlin 1925. — Derselbe, Industrie der Holzdestillationsprodukte. Technische Fortschrittsberichte, herausgegeben von B. RASSOW. Leipzig-Dresden 1927. — H. M. BUNBURY, The destructive Distillation of Wood. London 1923. Übersetzt von W. ELSNER, Die trockene Destillation des Holzes. Berlin 1925. — F. DENZ, Die Holzverkohlung und der Köhlereibetrieb. Wien 1910. — DUMESNY und NOYER, L'Industrie chimique des Bois, leurs Dérivés et Extraits industriels. 2. Aufl. Paris 1925. — C. DUPONT, Distillation du Bois. Paris 1924. — W. B. HARPER, The Utilization of Wood Waste by Distillation. St. Louis 1907. Erweiterte deutsche Bearbeitung von R. LINDE, Die Destillation industrieller forstwirtschaftlicher Holzabfälle. Berlin 1909. — L. F. HAWLEY, Wood Distillation. New York 1923. Übersetzt von A. SCHREIBER, Holz-Destillation. Berlin 1926. — E. HUBBARD, Die Verwertung der Holzabfälle. Chem. Techn. Bibl., Bd. 144, 4. Aufl. Wien-Leipzig 1921. — M. KLAR, Technologie der Holzverkohlung, unter besonderer Berücksichtigung der Herstellung von sämtlichen Halb- und Ganzfabrikaten aus den Erstlingsdestillaten. 2. Aufl. Berlin 1909 (Manuldruck der 2. Aufl. 1920 und 1923). — Derselbe, Holzverkohlung. (In: Ergänzungswerk zu MUSPRATTS enzyklopäd. Handbuch der technischen Chemie, herausgegeben von NEUMANN, BINZ und HAYDUCK, Bd. I, 1, S, 451—586. Braunschweig 1917). — J. LICHTENBERGER, La Carbonisation du Bois (Extrait de l'Ouvrage „1914—1924", Dix Ans d'Efforts Scientifiques et Industriels, Paris o. J.). — CH. MARILLER, La Carbonisation des Bois, Lignites et Tourbes. Paris 1924. — G. THENIUS, Die Meiler- und Retortenverkohlung. Chem. techn. Bibl., Bd. 127, 2. Aufl. Wien-Leipzig 1912. *Peter Klason.*

Holzzellstoffe sind die durch Einwirkung von Chemikalien aus Hölzern hergestellten Faserstoffe, die im wesentlichen aus den Cellulose-Anteilen der Rohstoffe bestehen und als Verunreinigungen noch gewisse Mengen von Lignin, Holzgummi, Harz, Fett und Mineralstoffen enthalten.

Vorbehandlung des Holzes. Zur Herstellung von Holzzellstoffen dienen vorwiegend Fichte, Kiefer, allenfalls Tanne und Aspe (Pappel). Tanne ist gegenüber der Fichte für die Herstellung von dem später zu charakterisierenden Sulfitstoff minderwertig. Aspe kommt nicht in so großen Beständen vor, daß man größere auf dem Weltmarkt in Betracht kommende Mengen von Holzzellstoff daraus herstellen könnte. Von den verwendeten Holzarten Fichte und Kiefer ist die letztere nur nach dem zu beschreibenden alkalischen Verfahren, wenigstens bislang, zu Zellstoffen aufschließbar, angeblich wegen ihres Harzgehaltes, wahrscheinlich wegen ihres Gehaltes an anderen noch nicht genau definierten Inhaltsstoffen.


Abb. 75. Hackmaschine. (Aus DALÉN, Chem. Technologie des Papiers.)

Die Zerkleinerung des Holzes wurde in den Anfängen der Zellstoffindustrie durch Sägen parallel zur Hirnfläche und nachfolgendes Aufbrechen der etwa 2—3 *cm* dicken Scheiben hergestellt. Die Verschmierung der Sägefläche mit Sägemehl und Harz verringert jedoch das wünschenswerte, rasche Eindringen der Kochflüssigkeit. Auch ist das Sägemehl vollständig gelöst zu einem Zeitpunkt, in welchem dicke Holzstücke eben von der Lauge durchtränkt sind und das Lignin noch nicht entfernt ist. Man wendet deshalb jetzt ein Hacken des Holzes an, bei welchem (s. Abb. 75) der gradgewachsene, gewöhnlich 1—2 *m* lange Holzstempel von 10—35 *cm* Durchmesser in schräger Stellung zur Messerscheibe, welche 3—4 Messer enthält,

geführt wird. Man erreicht auf diese Weise nicht nur die gewünschte Zerkleinerung zu Hackspänen, sondern auch infolge des die Fasern schräg treffenden Beilhiebes ein Aufblättern des Hackspans in Lamellen, entsprechend den Jahresringen, wodurch ein rasches Eindringen der Kochflüssigkeit begünstigt wird. Die Spangröße beträgt durchschnittlich etwa 2—3 *cm* in der Längsrichtung, 1—2 *cm* in der Breite und 0,5—1,5 *cm* in der Dicke. Diese Hackspan-Größe hängt jedoch auch von der Art, dem dichten oder schwammigen Wuchs des Holzes und der zu erkochenden Zellstoffart ab.

Bevor das Holz zerkleinert werden kann, muß es einer sorgfältigen Entrindung und Entbastung unterzogen werden. Rinde und Bast verkochen sich bei dem sog. sauren Kochverfahren (Sulfit-Verfahren) überhaupt nicht, bei dem alkalischen Verfahren nur bis zu gewissen Beträgen. Auch erfordert die Auflösung der Rinde einen Mehrverbrauch von Chemikalien. Die Entrindung wird häufig schon im Walde vorgenommen, so daß in den Zellstoffabriken nur noch eine Entbastung vorzunehmen ist. Man hat jedoch auch Maschinen ersonnen, welche die Rinde durch Aneinanderreiben der Holzstämme in den Entrindungstrommeln entfernen. Neuestens ist es auch gelungen, eine Maschine zu bauen, welche die Entbastung gestattet (THORNEsche Schälmaschine). Vielfach wird noch der Bast, entweder von Hand mit dem Schälmesser oder mittels besonderer Maschinen, der Schälmaschinen (vgl. Holzstoffe, Bd. VI, 165), entfernt. Man rechnet bei dem Reinschälen, unter der Voraussetzung genügender Gradwüchsigkeit, 8—15% Holzverlust; beim Schäler von THORNE geht dieser Holzverlust auf 3—5% zurück. Selbstverständlich steigern sich die Verluste, wenn etwa krummgewachsenes Holz der Schälung mit Maschinen unterworfen werden soll.

Das Holz kommt mit sehr verschiedenem Wassergehalt zur Kochung; meist mit etwa 15% Wassergehalt, wenn es sich um lufttrockenes Holz handelt. Bei sog. Flößholz steigt dieser Wassergehalt auf 35—50%, was eine erhebliche Verdünnung der Kochflüssigkeiten bedeutet. Bei der Verarbeitung so nassen Holzes muß man also die Kochflüssigkeiten in ihrer Konzentration verstärken. Man hat auch mit Erfolg versucht, das nasse Holz vor der Kochung mit Feuergasen zu trocknen.

Die Hackspäne werden in den Sortiertrommeln nach Möglichkeit von den Ästen und den zu großen Holzstücken befreit, ebenso von den sich bildenden Splittern und dem Holzstaube. Je gleichmäßiger die Spangröße ist, umso günstiger ist dies für die Güte des Zellstoffs. Die Hackspäne werden gewöhnlich durch Förderbänder oder durch einen Luftstrom dem Kocher zugeführt, in welchem sie möglichst dicht gelagert werden sollen, damit man je 1 m^3 Kocherraum eine möglichst große Menge Holz zur Kochung bringen und so eine möglichst große Ausbeute an Zellstoffen erzielen kann. Man hat früher die dichte Füllung des Kochers durch Stampfen mit hydraulisch betriebenen Stampfapparaten erfolgreich durchgeführt. Da aber der Aufenthalt in den von der letzten Kochung noch heißen Kochgefäßen, insbesondere bei der Sulfitzellstoffkochung lästig und schädlich für die Arbeiter ist, hat man für große Kocher, wie sie in der Sulfitzellstoffkochung üblich sind, neuerdings besondere Füllmethoden ersonnen, welche sich die Zentrifugalkraft zunutze machen. Durch Abschleudern oder durch Luft- oder Dampfstrom nimmt ein Holzstück eine derartige Stellung ein, daß es der Luft möglichst wenig Widerstandsfläche bietet. Hört der bewegende Impuls auf, so legt sich das Holzstück flach auf das schon im Kocher geschichtete Holz, wodurch eine erhebliche Erhöhung der Fülldichte erreicht werden kann.

Natron- und Sulfat-Zellstoff-Fabrikation. Mit Hilfe von Alkali kann man aus allen Holzarten, sowohl aus den harzreichen Nadelhölzern wie aus den harzfreien Laubhölzern, Zellstoffe herstellen. Als Chemikalien für das sog. alkalische Herstellungsverfahren dienen der Hauptsache nach Ätznatron oder Gemische von Ätznatron und Schwefelnatrium. Diese Chemikalien werden in einer Alkali-Konzentration von

etwa 6—8% in wässeriger Lösung angewendet. Das Holz wird mit der Lösung etwa 3—6^h unter 7—10 *Atm.* Druck (170—180°) erhitzt. Die Auflösung der Nichtcellulose, also der Ligninsubstanz, des Holzgummis, des Harzes u. s. w. geschieht durch eine Umwandlung des Holzgummis bzw. anderer zuckerartiger Stoffe in sog. Saccharinsäuren (Lactonsäuren). Das Lignin verwandelt sich in saure Stoffe, die Ligninsäuren. Diese bilden den Hauptteil der entstehenden schwarzbraun gefärbten Ablaugen. Sie können durch Säuren teilweise ausgefällt werden.

Die meist 20—45, allenfalls bis zu 70 m^3 großen Natronzellstoffkocher sind aus starken Eisenblechen zusammengenietet oder zusammengeschweißt; sie müssen dauernd einem Betriebsdruck von 8—10 *Atm.* Widerstand leisten können. Zuweilen werden sie als sog. „Sturzkocher" drehbar angeordnet. Bei älteren Anlagen durch äußere Feuerheizung, bei neueren Apparaten durch direkte Einströmung von Dampf, gegebenenfalls auch unterstützt durch Erwärmung vermittels Heizschlangen oder Dampfmäntel, wird die auf das Holz gepumpte Kochlauge (1 Festmeter Kiefernholz = 550 *kg* erfordert 2,1 m^3 Lauge) möglichst rasch auf die eigentliche Reaktionstemperatur von 170° erhitzt (Natron- oder Soda-Zellstoffe). Die Kochlauge enthält neben etwas Soda etwa 6—8% Ätznatron als wirksame Substanz, wenn nach dem sog. reinen Ätznatronverfahren, das zunächst geschildert werden soll, gekocht wird. Zur Aufschließung des Holzes sind mindestens 16—20% vom Holzgewicht an Alkali notwendig; außer dieser tatsächlich verbrauchten Menge Alkali muß aber ein Überschuß von 30—40% der verbrauchten Alkalimenge in der Lauge nach Beendigung der Kochung noch vorhanden sein. Wenn der Höchstdruck nahezu erreicht ist, läßt man — im Falle der Verkochung von Nadelholz, insbesondere von Kiefer — durch teilweise Öffnung eines Ventils Dampf durch eine in einem Kühlbottich liegende Rohrschlange abblasen, um das mit dem Dampf flüchtige Terpentin zu gewinnen. Neben Terpentin wird auch Methylalkohol abgespalten, dieser nicht nur bei der Kochung von Nadelhölzern, sondern auch bei Laubhölzern. Das Ende der Kochung kann aus der Kochzeit (meist 4—6^h), aus der Temperatur und dem Druck erkannt werden; eine titrimetrische Kontrolle ist meist nicht üblich und schwierig. Nach Beendigung der Kochung wird der Druck bis auf einige Atmosphären abgeblasen und mit dem verbleibenden Restdruck der Zellstoff in die sog. „Diffuseure" übergeblasen. Das sind Apparate, in denen der Stoff mit möglichst wenig Frischwasser von den anhaftenden Laugen („Schwarzlaugen") befreit und ausgewaschen werden soll, damit möglichst hoch *konz.* Ablaugen und Waschwässer erzielt werden. Möglichste Beschränkung in der Wassermenge ist deshalb geboten, weil die Laugen zur Wiedergewinnung des wertvollen Ätznatrons, das in der Fabrikation in einem Kreislauf geführt wird, eingedampft werden müssen. Nach Auswaschen des erkochten Zellstoffs in den Diffuseuren wird der zum Teil noch die Hackspanform bewahrende Zellstoff in den Separatoren (Abb. 76), trommelartigen Apparaten, die mit quirlförmigen Arbeitsorganen ausgestattet sind, auf-

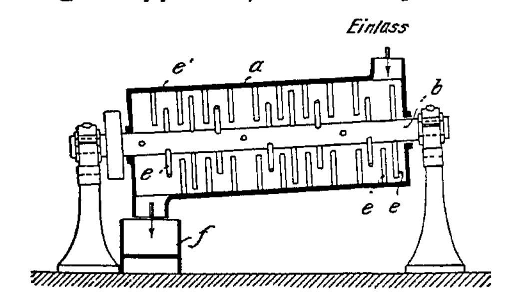


Abb. 76. Separator (Quirl).
a Fester Mantel; *b* Quirlwelle; *e* und *e'* Quirlstäbe; *f* Stoffrinne.

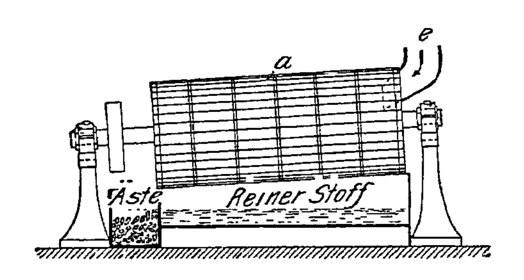
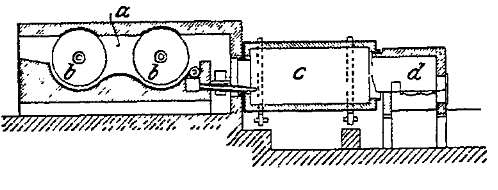


Abb. 77. Astfänger.
a Zylinder aus Holzstäben; *e* Stoffeinlauf.

(Aus Dalén, Chem. Technologie des Papiers.)

geschlagen, wodurch die Fasern vollends voneinander getrennt werden. Auf Sandfängen, Knotenfängern und Sieben (Abb. 77) werden etwa unaufgeschlossene Faserbündel, Astreste und Rindenstücke abgetrennt und der sortierte Stoff auf sog. Entwässerungsmaschinen, die ähnlich, jedoch einfacher als Papiermaschinen (s. Papier) gebaut sind, zu Pappen geformt. Falls der Zellstoffabrik eine Papierfabrik angegliedert ist, werden diese Pappen feucht verarbeitet; für den Verkauf werden sie auf mit Dampf geheizten Trockenzylindern bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 12% getrocknet.

Die aus den Diffuseuren fließende Schwarzlauge und alle nicht zu dünnen Waschwässer werden in neuzeitlichen Anlagen in Vakuumapparaten, früher in Flammöfen, eingedampft; in Vakuumapparaten erzielt man Laugen bis zu 30° *Bé.*, etwa 1,4 *spez. Gew.* Die eingedickte Lauge erfährt in den sog. Scheibenverdampfern weitere Konzentration bis auf 1,4—1,6 *spez. Gew.* = 40—50° *Bé.* Bei den Scheibenverdampfern (Abb. 78) tauchen zahlreiche, auf einer Achse befestigte Eisenblechscheiben in die dickliche Lauge, die bei der Drehung der Scheiben sich in dünner Schicht auf diesen verteilt und durch darüber geblasene heiße Luft weitere Eindickung erfährt. Von den Scheibenverdampfern gelangt die Lauge in einen mit alkalibeständigen Steinen (Topfstein) ausgemauerten Drehofen, in dem sie bis zur Sinterung und teilweisen Verkohlung erhitzt wird. Aus dem Drehofen rutscht die kohlige Masse in einen ebenfalls ausgemauerten Schmelzofen, in dem sie unter Zufuhr von Gebläseluft bis zur völligen Veraschung und Schmelzung erhitzt wird. Die Verbrennung der organischen Substanz in der Ablauge, also des Lignin- und Kohlenhydratanteils vom Holz, erzeugt im normalen rationellen Betrieb so viel Wärme, daß zur Heizung des Schmelz- und Drehofens und der Scheibenverdampfer nur wenig oder gar kein Kohlezusatz erforderlich ist. Die Heizung der Apparatur erfolgt nach dem Gegenstromprinzip. Die Lauge wandert vom Scheibenverdampfer zum Gebläseofen, die heiße Luft aus diesem durch den Drehofen zum Scheibenverdampfer. In neuerer Zeit hat man versucht, beim Eindampfen der Lauge die lästige Arbeit mit dem Scheibenverdampfer und dem Drehofen ganz auszuschalten (besonders in Schweden), durch eine weitergehende Eindickung im Vakuum oder mit der Wärmepumpe. Es gelingt auf diese Weise, die Ablauge so dickflüssig zu machen, daß man sie direkt in den Schmelzofen einfließen lassen kann. Die Wärmeökonomie des Verfahrens ist dadurch noch weiter gesteigert und die noch zu erwähnende Geruchsentwicklung bei Anwendung von schwefelnatriumhaltiger Kochlauge erheblich vermindert worden. — Die Ausbeute an Natronzellstoff aus Fichte, Kiefer, Aspe, den vorzugsweise verwendeten Holzarten, beträgt 30—40%.



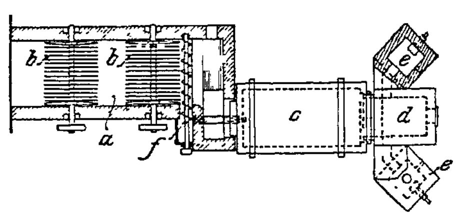


Abb. 78. ENDERLEINs Verdampfungsapparat. *a* Vorverdampfer; *b* Scheibenverdampfer; *c* Drehofen; *d* Feuerherd zum Anheizen des Apparates; *e* Schmelzöfen; *f* Schnecke zum Befördern der Lauge vom Vorverdampfer zum Drehofen. (Aus DALÉN, Chem. Technologie des Papieres.)

Sulfatzellstoffe. Eine Ausbeutesteigerung von etwa 10% und einen in seinen physikalischen Eigenschaften wesentlich besseren, nämlich geschmeidigeren und langfaserigen Zellstoff erhält man, wenn man nicht mit Ätznatron allein, sondern mit einem Gemisch von Ätznatron und Schwefelnatrium kocht. Schwefelnatrium wirkt nicht so stark lösend wie Ätznatron auf den schon bloßgelegten Zellstoff; wahrscheinlich spielt auch das Reduktionsvermögen des Schwefelnatriums eine Rolle im Kochprozeß. Derartige Kochlaugen enthalten etwa 6% Ätznatron, 2% Schwefelnatrium, daneben 3—4% Soda und 2% Natriumsulfat. Der

Gehalt an letzterem erklärt sich dadurch, daß im Kreislauf der Fabrikation die Verluste an Ätznatron und Schwefelnatrium durch Zusatz von Natriumsulfat oder Bisulfat ergänzt werden, die man im Drehofen oder Schmelzofen zusetzt. Auf 100 *kg* Zellstoff werden 13—30 *kg* Sulfat verbraucht. Die verbrennende organische Substanz bzw. Kohle reduziert Natriumsulfat zu Natriumsulfid; letzteres wird bei der Kaustifizierung teilweise in Ätznatron und Calciumsulfid verwandelt, teilweise bleibt es als solches erhalten.

Bei diesem sog. Sulfatzellstoff-Verfahren steht den erwähnten großen Vorteilen ein schwerwiegender Nachteil gegenüber. Der Kochvorgang, vor allem aber die Eindickung, Verbrennung und Veraschung der Lauge ist mit der Entwicklung sehr übler Gerüche verbunden. Es entwickeln sich Methylmercaptan und Methylsulfid, aus dem Methylalkohol stammend, die, mit den Feuergasen entweichend, die unangenehme Eigenschaft haben, gerade erst in sehr großer Verdünnung einen furchtbaren Geruch nach faulendem Weißkohl zu entwickeln. Bis in die neueste Zeit war es nicht gelungen, auf einfache Weise diese Gerüche zu beseitigen oder ihre Entstehung zu verhüten. Die Sulfatzellstoff-Fabrikation hat sich deshalb in dicht bevölkerten Gegenden, z. B. in Deutschland, nicht in dem Maße entwickeln können, wie es die Güte des erzielten Zellstoffs und die gegenüber dem reinen Ätznatronverfahren erheblich verringerten Gestehungskosten rechtfertigen würden.

Läßt man jedoch, wie SCHWALBE gezeigt hat, die Abgase durch einen Holzkontakt strömen, so werden die üblen Gerüche vom Holz vollständig aufgenommen und zugleich der Flugstaub abgefangen. Dieses Holz kann darauf in üblicher Weise zu Zellstoff verkocht werden. Durch Zusatz von etwas Chlor zu den Abgasen, vor Passieren des Holzkontaktes, kann dessen Wirkung noch verstärkt werden. Das Verfahren ist bislang in der Form, welche ihm NORDSTRÖM zum Zwecke gleichzeitiger Trocknung wasserreichen Holzes gegeben hat, in einigen Anlagen der Vereinigten Staaten, Schwedens und der Tschechoslowakei zur Einführung gelangt.

Bei der Verarbeitung harzreicher Hölzer kann, wie schon erwähnt, gegen Schluß der Kochung Terpentin abgeblasen werden; auf 1 *t* Kiefernzellstoff werden 11 *kg* Terpentin erhalten. Das Harz des verkochten Holzes löst sich — da saurer Natur — in der alkalischen Ablauge. Bleiben diese Ablaugen längere Zeit stehen, so scheidet es sich als schaumige Masse, in Schweden „Tallöl“, in Deutschland flüssiges Harz genannt, auf der Lauge ab. Durch Abschöpfen kann man die aus Harz- und Fettseifen bestehende Masse von der Lauge trennen und direkt zur Leimung gröberer brauner oder gefärbter Papiere benutzen. Das abblasende Terpentinöl enthält Mercaptan gelöst. Durch fraktionierte Destillation, durch Waschen mit Säuren und Alkalien kann der Geruch beseitigt werden. Ein sehr einfaches Reinigungsverfahren besteht in einer Oxydation an Licht und Luft. Das rohe Öl wird in hellen Glasballons dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Ein Teil des Öles verdunstet und ein anderer oxydiert und polymerisiert sich. Mit dem sehr erheblichen Verlust von 20—30% des Ölgewichts schwindet der üble Geruch.

Kraftzellstoffe. Es wurde bereits erwähnt, daß man bei dem Sulfatzellstoffverfahren eine Erhöhung der Ausbeute und Fasergüte erhält. Man hat in Schweden gefunden, daß man durch vorzeitiges Abbrechen der Kochung und unter Zusatz von etwas Ablauge der letzten Kochung einen noch ziemlich harten Sulfatzellstoff erhalten kann, der sich besonders gut in Kollergängen zu äußerst geschmeidigen und gut verfilzbaren und festen Fasern auflösen läßt. Diese Fasern geben bei der Verarbeitung ein Papier von außerordentlicher Reißfestigkeit. Man bezeichnet deshalb dieses Papier als Kraftpapier und die zu ihrer Herstellung verwendeten Zellstoffe als Kraftzellstoffe. Diese Papiere haben für manche Zwecke den Nachteil, von brauner Farbe zu sein. Die zu ihrer Herstellung dienenden Zellstoffe lassen sich jedoch nicht oder nur sehr schwierig unter Festigkeitsverlust bleichen.

Sulfitzellstoff-Fabrikation. Zur Aufschließung von Hölzern nach dem „sauren" Verfahren dient in der Technik fast ausschließlich schweflige Säure in Verbindung mit Kalk und Magnesia, allenfalls Natron. Es werden Kochflüssigkeiten verwendet, die neben freier schwefliger Säure die an und für sich unlöslichen schwefligsauren Salze des Calciums bzw. des Magnesiums oder — jedoch selten — das leicht lösliche Natriumsulfit enthalten.

Die zur Kochung erforderliche Sulfitlauge wird in turmartigen Apparaten (Abb. 79) — dem Wahrzeichen neuzeitlicher Sulfitzellstoffabriken — durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kalkstein, der mit Wasser berieselt wird, hergestellt. Das Schwefe'dioxyd wird aus dem etwa 50% Schwefel enthaltenden Schwefelkies in mechanischen Feinkiesöfen, z. B. dem WEDGE-Ofen oder dem HERRESHOF-Ofen, bei etwa 700° durch Abröstung erzeugt (s. Schwefeldioxyd). Die dem Ofen entströmenden Gase mit etwa 8—12 *Vol.-%* Schwefeldioxyd werden zur Verhütung von Schwefelsäureanhydridbildung möglichst rasch heruntergekühlt; sie erfahren außerdem eine gründliche Reinigung von Flugstaub. Zu dessen Beseitigung wie zur Entfernung von Schwefelsäureanhydrid dienen eine nasse Wäsche mit Wasser von etwa 50° bzw. neuerdings Elektrofilter (Bd. IV, 388). Die auf 15—25° gekühlten Gase werden von unten in die erwähnten 30 *m* hohen Türme eingeleitet, während von oben über die auf Rosten aufgebaute Füllung von groben Kalksteinbrocken Wasser rieselt. Oben entweicht aus den Türmen Kohlendioxyd aus dem Kalkstein und der Luftinhalt des Röstgases; unten fließt eine Lösung von Calciumsulfit in wässeriger, schwefliger Säure in die Vorratsbottiche. Die allmählich sich aufbrauchende Kalksteinfüllung wird von Zeit zu Zeit von oben ergänzt in dem Maße, wie die Kalksteinbrocken durch „Ziehen" der Roste zum Nachrutschen gebracht werden. Die abfließende Turmlauge hat 4—4,5° *Bé*, entsprechend einem Gehalt von 2,4 bis 2,9% an Gesamtschwefligsäure.

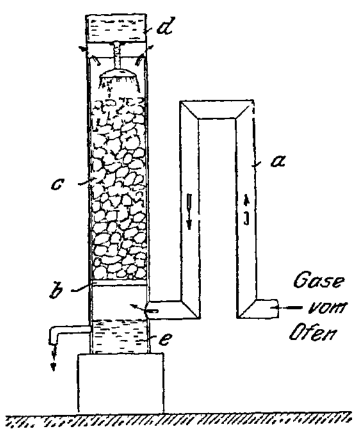


Abb. 79. Turm zur Herstellung der Sulfitlauge.
a Kühlrohr; *b* Holzrost; *c* Kalksteinfüllung; *d* Wasserbehälter mit Brause; *e* Behälter für die Sulfitlauge. (Aus DALÉN, Chem. Technologie des Papiers.)

An Stelle von Schwefelkies wird, wenn es örtliche Verhältnisse als vorteilhaft erscheinen lassen, in besonders konstruierten Öfen auch Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrannt, wodurch man etwas reichere Gase als beim Kiesofenbetrieb erhält, nämlich von etwa 14—16 *Vol.-%* Schwefeldioxydgehalt. Neben der Bereitung von Kochlauge aus Schwefelkies oder Schwefel in Türmen ist auch noch eine andere in Bottichen, jedoch seltener, in Gebrauch. Kalkmilch fließt durch eine Reihe treppenförmig übereinandergestellter Bottiche, Schwefligsäuregas wird in entgegengesetzter Richtung zugepumpt oder eingesaugt. In den Vorratsgefäßen oder in besonderen Apparaturen wird der Schwefligsäuregehalt der Turmlauge verstärkt durch die Kondensate bzw. die Abgase der Kocher, die während oder am Schluß des Kochprozesses abgestoßen werden. Diese Kochergase müssen möglichst von der leicht mit überschäumenden, Inkrusten haltenden Kochlauge befreit werden; sie enthalten unter anderm Ameisensäure, Essigsäure, Furfurol und Cymol, welch letzteres aus dem Terpentin harzhaltiger Hölzer im Kochprozeß entsteht. Es wird gewöhnlich etwa $^1/_3$ „Übertreiblauge" („Gaslauge") mit $^2/_3$ Turmlauge gemischt. Die Vorratsgefäße für die Kochlauge müssen gut vor Luftzutritt geschützt werden, um Oxydation von Schwefligsäure zu Schwefelsäure bzw. Gips zu verhüten. Meist sorgt die auf der Lauge schwimmende Ölschicht — Cymol — für den nötigen Luftabschluß. Die fertigen Kochlaugen für die noch zu erwähnenden MITSCHERLICH-Kochungen enthalten etwa 2,8% Gesamtschwefligsäure, 1,7% freie schweflige Säure und un-

gefähr 1% Ätzkalk. Für die sog. RITTER-KELLNER-Kochungen sind die Kochflüssigkeiten in bezug auf Schwefligsäuregehalt noch stärker; sie enthalten nämlich 4 bis 5% Gesamtschwefligsäure, auch nur etwa 1% Ätzkalk, demnach 1,2% gebundene und 2,8—3,8% freie schweflige Säure.

Die Hackspäne werden, wie oben bereits erwähnt, in die in neueren Fabriken außerordentlich großen, 200—300 m^3 Nutzraum besitzenden Kocher eingefüllt. Diese müssen, um der Einwirkung der schwefligen Säure, noch dazu bei Druck, widerstehen zu können, mit einer doppelten Ausmauerung von säurefesten Steinen versehen werden, die man in säurebeständigem Zement (Schamotte-Wasserglas) oder in Mennige-Wasserglas-Kitt einbettet. Alle Armaturen der Kocher sind entweder verbleit oder bestehen aus zinkarmer Bronze. Die Kocher (Abb. 80) werden stehend oder liegend sowie fest, sehr selten drehbar verwendet. Die stehenden, festen Kocher werden z. Z. am häufigsten benutzt, weil sie das bequemste Füllen und Leeren gestatten. Sollen durch die Kochung möglichst feste, zähe, häufig aber schwer bleichbare, leinenfaserähnliche Zellstoffe, die sog. MITSCHERLICH-Zellstoffe erhalten werden, so muß der Kocher mit Heizschlangen aus Hartblei oder Kupfer ausgerüstet

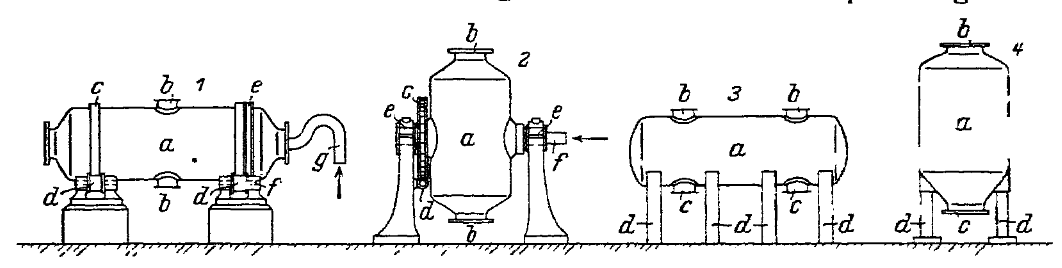


Abb. 80. Kocher für Sulfitzellstoffe nach DALÉN.
1 Liegender, drehbarer Kocher: *a* Kocherkörper, *b* Mannlöcher, *c* Tragringe, *d* Stützrollen, *e* und *f* Antrieb, *g* Dampfeinlaßrohr; *2* Auf Seitenzapfen rotierender Kocher: *a* Kocherkörper, *b* Mannlöcher, *c* und *d* Antrieb, *e* Lager; *3* Liegender fester Kocher und *4* stehender fester Kocher: *a* Kocherkörper, *b* und *c* Mannlöcher, *d* Pfeiler.

werden, damit indirekte Heizung möglich ist. Sollen die meist leicht bleichbaren, mehr baumwollfaserähnlichen RITTER-KELLNER-Zellstoffe hergestellt werden, so wird mit direktem, d. h. offenem Dampf, demnach unter zunehmender Verdünnung der Kochflüssigkeit gekocht. Vielfach werden beide Kochsysteme miteinander vereinigt angewendet.

Bei den MITSCHERLICH-Kochungen pflegt man vor dem Auffüllen der Lauge das Holz mehrere Stunden, anfangs im strömenden Dampf, gegen Schluß unter dem Druck von einigen Atmosphären zu dämpfen, um die Luft möglichst aus den Poren der Holzstücke zu vertreiben. Wird nach Beendigung der Dämpfung kalte Lauge aufgepumpt, so wird die Durchtränkung der Holzstücke erleichtert.

Zur Kochung wird das Holz vollständig mit Lauge bedeckt, der Kocherdeckel verschraubt und mit direktem oder indirektem Dampf zunächst bei offenem Ventil — zum Herauslassen der Luft — aufgeheizt. Ist die Luft entfernt und die Temperatur von 108° erreicht, so läßt man meist ohne weitere Wärmezufuhr einige Stunden stehen, damit sich die völlige Durchtränkung unter dem Überdruck von 2—3 *Atm.* vollziehen kann. Nachfolgend wird allmählich auf Temperaturen von 135—145° aufgeheizt. Bei MITSCHERLICH-Kochungen begnügt man sich mit Höchsttemperaturen von 135° und etwa 3—4 *Atm.*; bei RITTER-KELLNER-Kochungen geht man auf 145, ja 150° und Drucke von 4—6 *Atm.* hinauf. Sehr erheblich unterscheiden sich die beiden genannten Kocharten in bezug auf die Kochzeit. MITSCHERLICH-Kochungen dauern gegenwärtig etwa 16—30^h, die RITTER-KELLNER-Kochungen 10—16^h.

Um die chemischen Vorgänge bei der Kochung aufzuklären, sind zahlreiche Experimentalarbeiten unternommen worden. Insbesondere sind die Vorgänge von

MILLER und SVENDSEN in den letzteren Jahren untersucht worden. SCHWALBE stellte 1921 durch Untersuchung des Holzes, nicht nur der Lauge, in verschiedenen Kochstadien mit BECKER fest, daß zunächst Kalk und Schwefel in dem Holze in unlöslicher Form sich niederschlagen, wobei nachfolgend diese unlösliche Ligninverbindung wohl durch Hydrolyse gelöst wird. Durch HÄGGLUND ist diese Anschauung über die wesentlichen Phasen des Kochprozesses bestätigt worden.

Das Ende der Kochung kann man am Aussehen der durch einen Probehahn entnommenen Kochlauge, an ihrem Geruch, an der Klebrigkeit, an dem durch Titration bestimmbaren Gehalt an freier schwefliger Säure oder der allmählichen Abnahme der durch Ammoniakfällung erzeugten Niederschlagsmenge (Calciumsulfit) erkennen. Während der Kochung wird häufig zur Einhaltung der beabsichtigten Drucke abgegast; die Abgase werden, wie schon erwähnt, zur Aufbesserung der Turmlauge benutzt. Ist die Kochung beendet, so wird der Druck ganz oder teilweise abgeblasen und der Kocherinhalt unter dem ermäßigten Druck oder durch Öffnung eines unteren Verschlußdeckels entfernt. Neuzeitliche Kocher sind zur Erleichterung der Entleerung meist stehend angeordnet. Das Kochgut wird nunmehr in ähnlicher Weise wie die Natronzellstoffe aufgeschlagen, also zerfasert, von Ästen befreit und ausgewaschen. Die gut ausgewaschenen Zellstoffe werden ebenso wie die Natronzellstoffe auf der Entwässerungsmaschine teilweise oder ganz getrocknet. Je nach dem Grade des durch den Kochvorgang bewirkten Aufschlusses beträgt die Ausbeute an Zellstoff etwa 37—50% vom Holzgewicht.

Durch das erwähnte Übertreiben von Gasen während der Kochung werden 30—40% des aufgewendeten Schwefels wiedergewonnen, so daß der Schwefelaufwand für 100 *kg* Zellstoff nur etwa 10—12 *kg* beträgt. Bei der MITSCHERLICH-Kochung werden auf 1 *t* Zellstoff 8 m^3 Ablauge, bei der nach RITTER-KELLNER infolge der Verdünnung durch Kondensationswasser 10 m^3 erhalten. Die Ablauge fließt meist ungenutzt fort. Damit nicht die außerordentlich großen Mengen organischer Substanz — die Hälfte des Holzgewichtes — die Flüsse durch Sauerstoffzehrung verunreinigen, müssen die Vorfluter genügende Verdünnung gestatten. Die Kochlauge enthält in unverdünntem Zustande etwa 12% organische Substanz, an Zucker 1—1,5%, von dem etwa $^3/_4$ vergärbar sind. Gegenwärtig wird in den großen Zellstoffabriken dieser Zucker zur Spiritusherstellung ausgenutzt; man hat auf 1 m^3 Ablauge bis zu 12 *l* Spiritus erhalten (s. Bd. **I**, 711). Die organischen Stoffe der Ablauge besitzen als kolloide Körper klebende Eigenschaften, die zur weitgehenden Verwendung als billiges Klebemittel — in Zeiten des Harzmangels — Anlaß gegeben haben. Als Klebstoff wirkt die Sulfitablauge auch bei ihrer Verwendung als Formsand-Bindemittel, zu welchem Zwecke sie vielfach, bis zur Pechkonsistenz eingedickt, als „Zellpech" in den Handel gebracht wird. Auch für Herstellung von Kunstharzen und Bohrölen hat die Lauge Verwendung gefunden. Die organischen Stoffe haben in gewissem Sinne auch Gerbstoffcharakter. Sie vermögen zwar Gerbstoffe nicht völlig zu ersetzen; da sie aber das Leder gut „füllen", ist Streckung von eigentlichem Gerbstoffextrakt durch „Celluloseextrakt" möglich (s. Gerberei, Bd. **V**, 604).

Bei den außerordentlich großen Mengen von Sulfitablauge, welche bei der Herstellung von Holzzellstoff entstehen, kann aber nur ein kleiner Teil der Ablauge zu Gerbstoff oder Klebstoff verarbeitet werden. Die schwierige Aufgabe, eine Überlastung der Vorfluter durch Sulfitablauge zu vermeiden, ist gegenwärtig der Lösung nahe. Die obenerwähnte Sulfitspritfabrikation entzieht den Ablaugen nur den gärfähigen Zucker, so daß noch etwa 90% der vorhandenen organischen Substanz in der vergorenen und vom Sprit durch Destillation befreiten Ablauge verbleiben. Man hat versucht, durch Eindampfen der Ablaugen bis zur Syrupkonsistenz sie als flüssigen Brennstoff anzuwenden und in einer Kesselfeuerung zu zerstäuben. Es ist jedoch nicht leicht, völlige Verbrennung der kleinen Sulfitlaugeteilchen zu erzielen. Bei der weitergehenden Eindampfung der Ablaugen zu Zellpech entstehen natürlich

noch höhere Verdampfungskosten, welche den Wärmewert des auf diese Weise gewonnenen flüssigen oder festen Brennstoffes weiter stark herabdrücken. Man hat deshalb auch versucht, aus der Sulfitablauge durch eine Druckerhitzung unter Einführung von Luftsauerstoff bei hohem Druck und hoher Temperatur (20 *Atm.* 200°) nach STREHLENERT einen festen Brennstoff zu erhalten. Die technischen Schwierigkeiten dieses Verfahrens haben sich bis jetzt noch nicht völlig überwinden lassen. Nach SCHWALBE (Papier-Fabrikant **1924**, 169) kann man einer Dicklauge durch Druckerhitzung mit einer durch Naßverkohlung aus den Schälspänen erhaltenen Kohle die organischen Substanzen entziehen. Dieses Verfahren ist jedoch nur da anwendbar, wo noch genügend Schälspänemengen zur Verfügung stehen. Nach einem neueren Verfahren von SCHWALBE wird die Lignosulfosäure, deren Existenz man in Form der Calciumsalze annimmt, nach teilweiser Entfernung des Kalkes durch Schwefelsäurezusatz unter Druck leicht zersetzlich, so daß man bei 10 *Atm.* Druck 80% der organischen Substanz als feste, gut filtrierbare Kohle aus den Ablaugen abscheiden kann.

Neuere Kochverfahren. In neuester Zeit hat man sich wieder des schon im Anfang der Sulfitzellstoffabrikation erwähnten Gemisches von Calcium- und Magnesiumbisulfitlösungen bedient. Man erhält durch Magnesiumbisulfit weißere und harzärmere Zellstoffe. Auch kann man solche Lösungen basenreicher gestalten, als dies bei Calciumbisulfitlösungen möglich ist. Zur Herstellung solcher Lösungen wird Dolomit verwendet. Die von SCHWALBE vorgeschlagene Herstellung aus den Kaliabwässern hat noch keinen Eingang in die Technik gefunden.

Eifrig bearbeitet wird gegenwärtig auch die Kochung mit neutralen Sulfiten, vorzugsweise Natriumsulfit und Magnesiumsulfit. Bei diesem noch im Anfangsstadium befindlichen Verfahren bereitet jedoch die Wiedergewinnung des Alkalis oder der Magnesia erhebliche Schwierigkeiten.

Mit sehr großen Hoffnungen hat man versucht, das Chlor zur Herstellung von Zellstoffen heranzuziehen. Es hat sich jedoch leider herausgestellt, daß infolge der geringen Tiefenwirkung des Chlors, der schwer vermeidbaren Schädigung der Fasern durch die sich bildende Salzsäure und des sehr erheblichen Chlorverbrauches ein wirtschaftlich vorteilhaftes Fabrikationsverfahren bislang nicht möglich erscheint, insbesondere da die bekannten Modifikationen des Chlorverfahrens noch eine alkalische Druckkochung als Vorstufe der eigentlichen Chlorierung benötigen. — Eingehend ist auch die Verwendung der Salpetersäure bzw. der Stickstoffoxyde probiert worden, ein schon sehr häufig angewendetes Verfahren, das immer wieder von Zeit zu Zeit in der Zellstoffindustrie Interesse und Hoffnungen erregt. Abgesehen von den hohen Preisen der Stickstoffverbindungen ist von ausschlaggebender Bedeutung die Tatsache, daß ein nicht unerheblicher Teil der Stickstoffoxyde zu elementarem Stickstoff reduziert und somit nicht mehr als Stickoxyd regeneriert wird.

Großem Interesse begegnet gegenwärtig auch die Herstellung der Halbzellstoffe, bei welcher man bestrebt ist, möglichst viel Inkrusten bei der Cellulose zu belassen und die Aufschließung nur so weit zu treiben, daß verfilzbare Fasern entstehen. Dieses Ziel kann durch abgekürzte Kochung sowohl bei dem sauren wie bei dem alkalischen Kochverfahren erreicht werden. Von großer Bedeutung ist die Zerfaserung der nicht völlig weich, sondern hart gekochten Halbzellstoffe, bei welchen neuestens die „Stabmühle" eine wichtige Rolle spielt. Halbzellstoffe sind übrigens auch die schon erwähnten Kraftzellstoffe.

Die Bleiche und Reinigung der Holzzellstoffe bezweckt einerseits, den gelblichgrauen Farbton der Sulfitzellstoffe, ferner die rötlich-graubraune Farbe der Natronzellstoffe zu beseitigen, andererseits durch Oxydationsvorgänge die Menge der noch vorhandenen Nichtcellulose zu verringern und dadurch den Aufschluß der Faserbündel zu vollenden.

Die Bleiche der Holzzellstoffe geschieht mit Chlorkalk- oder Natriumhypochloritlösung, seltener mit Chlorgas. Die Zellstoffe werden in Breiform (6—10% Stoffdichte)

meist in besonderen, mit säure- oder chlorbeständigem Steinmaterial (z. B. glasierten Kacheln) ausgesetzten Bleichholländern unter Bewegung durch Bronzepropeller mit der Bleichflüssigkeit behandelt. Zweckmäßig ist eine vorherige Erwärmung auf 35°; höhere Temperaturen führen leicht zur nutzlosen Bleichstoffzersetzung. Der Verbrauch an Chlorkalk beträgt 5—25% vom Zellstoffgewicht, der Verlust an Zellstoffmaterial 5—16%, wovon 4—11% als Verlust durch beim Waschen weggeschwemmte Fasern, der Rest als eigentlicher Bleichverlust an durch die Oxydation löslich gewordenen Stoffen zu rechnen ist.

Nach genügender Bleiche, deren Beendigung aus der Farbe herausgenommener und zu Papier geformter getrockneter Proben erschlossen werden kann, wird gründlich ausgewaschen. Sorgfältige Entfernung der Bleichreste und der ausgebrauchten Bleichflüssigkeit ist notwendig, um den gebleichten Zellstoff vor dem Vergilben zu schützen. Im allgemeinen bleichen sich die Sulfitzellstoffe leichter als die Natronzellstoffe. Je nach dem Kochverfahren gibt es übrigens leicht bleichbare, schwer bleichbare und unbleichbare Holzzellstoffe.

In neuester Zeit hat man die Bedeutung einer hohen Stoffkonzentration für die Güte des gebleichten Zellstoffes erkannt. Man bemüht sich, die Stoffkonzentration innerhalb der Grenzen von 15—25% zu halten, wozu besondere Bleichmaschinen, wie diejenigen von Wolf oder von Thorne (Turmbleiche), konstruiert worden sind. Man versucht gegenwärtig auch die Zellstoffpappen selbst nach dem Schwalbe-Wenzlschen Imprägnierverfahren zu bleichen. Von Bedeutung hat sich auch die sog. Stufenbleiche erwiesen, bei welcher der Bleichvorgang zunächst nur mit einem Teil der erforderlichen Bleichmittel vorgenommen, dann der Stoff ausgewaschen und darauf fertig gebleicht wird. Schonung des Stoffes und Erhöhung der Ausbeute können der Stufenbleiche, welche beispielsweise mit Chlor und nachfolgend mit Chlorkalk durchgeführt wird, nachgerühmt werden.

Für die rationelle Bleiche ist von ausschlaggebender Bedeutung der Chlor- bzw. Chlorkalkverbrauch und der Grad der erhaltenen Weiße. Ersterer kann vor der Durchführung der Bleiche mit Hilfe der Sieberschen Chlorzahl erkannt und letzterer photometrisch gemessen werden.

Wenn die Holzzellstoffe für die chemische Verarbeitung zu Kunstseide und Sprengstoffen bestimmt sind, muß eine weitgehende Reinigung von Inkrustenresten (Lignin, Holzgummi, Harz, Fett) sowie von Abbauprodukten stattfinden, die durch den Koch- oder Bleichprozeß entstanden sind. Außerordentlich zahlreiche Reinigungsmethoden sind vorgeschlagen worden. So erreicht man schon durch eine scharfe Kochung, allerdings unter erheblicher Verminderung der Ausbeute, einen an Lignin und Holzgummi armen Zellstoff. Durch Alkali oder den nach Schwalbe und Becker nicht schädigenden Ätzkalk gelingt es, die durch Hydrolyse und Oxydation entstandenen Verunreinigungen sowie die Harz- und Fettbestandteile zu beseitigen oder zu verringern.

Physikalische und chemische Eigenschaften der Holzzellstoffe. Sollen die Holzzellstoffe für die Papierfabrikation Verwendung finden, so ist von großer Bedeutung ihre Festigkeit, die man nicht an den einzelnen Fasern, sondern an den aus Holzzellstoff gefertigten Papieren mißt nach Methoden, welche unter Papier angegeben werden. Die Festigkeit wird in hervorragendem Maße durch die Verfilzbarkeit bestimmt, die ihrerseits wiederum aus der Länge der Fasern, ihrer Krümmung und ihrer Oberflächenentwicklung hervorgeht. Die Festigkeit der Fasern wird ferner stark beeinflußt durch das mehr oder minder große Schleimbildungsvermögen der Holzzellstoffe. Bei der Mahlung im Holländer tritt durch die mechanische Beanspruchung der Fasern eine starke Quellung derselben ein, die teilweise zu einer Umhüllung der Fasern mit Zellstoffschleim, teilweise aber auch zu völliger Vernichtung der Faserstruktur führen; je nach ihrer Eigenart müssen die Fasern eine gewisse Saugfähigkeit besitzen. Jedoch sind nicht etwa die am besten saugenden Fasern die am stärksten schleimbildenden. Erfahrungsgemäß mahlen sich z. B. die starksaugenden Baumwollfasern weit schwerer zu Schleim als die weit weniger saugenden Holzzellstoff-Fasern.

Unter den chemischen Eigenschaften der Holzzellstoffe ist von erheblicher Bedeutung der Gehalt an resistenter Cellulose, der in vielen Fällen, jedoch nicht immer, mit den Festigkeitseigenschaften der Fasern parallel geht. Man kann

den Gehalt an resistenter oder Alphacellulose nach einer Methode von JENTGEN, die zahlreiche Modifikationen erfahren hat, erkennen. Auch für die Zwecke der Weiterverarbeitung auf chemischem Wege spielt diese Alphacellulosebestimmung eine sehr große Rolle, ebenso wie die Bestimmung des Gehaltes an Holzgummi, der gegenwärtig nur durch Pentosanbestimmung ermittelt wird, da die Pentosane beim Kochen mit 13%iger Salzsäure Furfurol bilden und dieses verhältnismäßig genau mit Hilfe von Phloroglucin bestimmt werden kann.

Bei den für die Papierfabrikation bestimmten Holzzellstoffen begnügt man sich mit einem Alphacellulose-Gehalt von 70—75%; bei den für Sprengstoff- oder Kunstseidefabrikation zu verwendenden Holzzellstoffen beansprucht man gegenwärtig 86—95% Alphacellulose-Gehalt. Während der Gehalt an Pentosanen bei den für die Papierfabrikation bestimmten Holzzellstoffen nur im Falle der Pergamynpapierfabrikation von Bedeutung ist, dürfen die zur chemischen Weiterverarbeitung bestimmten Zellstoffe nur sehr wenig davon (2—5%) enthalten.

In den Holzzellstoffen befindet sich ferner eine gewisse Menge Harz und Fett, dem Fichtenholz entstammend, die selbst bei der mit der alkalischen Druckkochung arbeitenden Natronzellstoff-Fabrikation nicht völlig in Lösung gebracht werden kann. Die Gehalte an Harz und Fett sind für die Papierfabrikation von Bedeutung, weil sie zur Bildung von Harzflecken Anlaß geben können, eine unangenehme Begleiterscheinung, welche hauptsächlich im Frühjahr aufzutreten pflegt. Bei den chemisch weiter verarbeiteten Holzzellstoffen ist ein niederer Harzgehalt von etwa 0,5% von besonderer Bedeutung. Wichtig ist auch für diese Verwendungsart der Holzzellstoffe ein niederer Aschengehalt von etwa 0,1—0,05%, während der Aschengehalt der für die Papierfabrikation bestimmten Holzzellstoffe höher sein kann und bei dem am meisten verwendeten Sulfitzellstoff 1% beträgt. Von Bedeutung für die chemische Weiterverarbeitung ist endlich die Feststellung, daß die Fasern weder bei der Kochung durch Hydrolyse noch bei der Bleiche durch Oxydation Schaden gelitten haben. Die Vermeidung der Koch- und Bleichschäden kann mit Hilfe der SCHWALBEschen „Kupferzahl-Methode" geschehen, die in verschiedenen Modifikationen von HÄGGLUND und BRAIDY angewendet wird. Sie kommt auf die Messung des Reduktionsvermögens der in Wasser unlöslichen Hydro- und Oxycellulose hinaus. Schließlich kann noch der Bedeutung der Quellbarkeit für die chemische Bearbeitung gedacht werden. Man kann diese nach SCHWALBE durch Einlegen von Streifen von Holzzellstoffpappen in Alkalilösungen bestimmter Konzentrationen und durch Wägung der aufgenommenen Laugenmengen annähernd bestimmen.

Handelssorten der Holzzellstoffe, ihre Erkennung, Unterscheidung und Verwendung. Die nach den verschiedenen Verfahren erkochten Zellstoffe unterscheiden sich wesentlich in ihren physikalischen Eigenschaften. Der Fachmann vermag an der Rißstelle von Zellstoffpappe die Lang- oder Kurzfaserigkeit, am Griff und Aussehen im auffallenden und durchfallenden Licht den Baumwoll- oder Leinencharakter der Faser sowie ihren Aufschlußgrad zu beurteilen. Auch unter dem Mikroskop zeigt sich natürlich, ob fast nur Einzelfasern oder viele Faserbündel vorhanden sind. Im Handel sind zahlreiche Marken gebleichter und ungebleichter Sulfit- und Natronzellstoffe, die als solche mit harter, fester, mittelfester, weicher Faser unterschieden werden. Bei den ungebleichten spielt die Unterscheidung in bleich- und nicht bleichbare Marken eine wichtige Rolle. Die Holzzellstoffe werden des weiteren nach der Holzart, aus der sie herstammen, unterschieden. Man unterscheidet in Deutschland vorzugsweise Fichte-, Kiefer-, (Pappel-) Sulfitzellstoff.

Eine Sonderstellung nehmen unter den Holzzellstoffen gewisse Sorten ungebleichter Sulfitzellstoffe ein, die, meist nach dem MITSCHERLICH-Verfahren gekocht, die Eigentümlichkeit besitzen, bei der Mahlung im Holländer, im besonderen in Holländern mit stumpfem Basaltlava-Mahlgeschirr, verhältnismäßig rasch teilweise in den Schleimzustand überzugehen. Die aus dem schleimig gewordenen Zellstoff hergestellten Pergamentersatz- und die durch kräftige Satinierung dieser hervorgehenden Pergamynpapiere finden eine ausgedehnte Anwendung zum Einwickeln fetthaltiger Waren, z. B. als Butterbrotpapier u. dgl. Zur Erkennung der Holzzellstoffe neben anderen Cellulosearten kann die mikroskopische Untersuchung dienen. Die Unterscheidung von Sulfit- und Natronzellstoffen kann durch Prüfung auf Cholesterin- bzw. Harzgehalt nach SCHWALBE geschehen. Der Tetrachlorkohlenstoff-Auszug wird mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid versetzt und dann mit *konz.* Schwefelsäure unterschichtet. Die auftretende Rosa-, dann Grünfärbung zeigt höheren Harzgehalt und damit das Vorliegen von Sulfitzellstoffen an. Weitere Unterscheidungsmethoden

beruhen auf mikroskopischer Ausfärbung mit Rosanilin, vor allem mit Sudan; Sudanrot färbt die Harzpartikel an.

Die Hauptverwendung finden die Holzzellstoffe zur Herstellung von Papieren aller Art. Holzzellstoffe sind z. B. im Betrag von 20% gewissermaßen das haltgebende Skelett der im übrigen aus Holzschliff oder Holzstoff (s. d.) bestehenden Zeitungspapiere; sie sind der Hauptbestandteil fast aller Druck- und vieler Schreibpapiere, insbesondere noch der festen Pack- und Einwickelpapiere. Zunehmende Verwendung finden die Holzzellstoffe auch in der Kunstseidenindustrie. Die Viscose wird ausschließlich aus Holzzellstoff hergestellt. Auch ist es gelungen, Holzzellstoffe zu erzeugen, die für die Fabrikation von rauchlosem Pulver, von Sprengstoffen im allgemeinen, nicht nur wie früher von Celluloid, geeignet sind; dagegen ist die Herstellung von Nitrokunstseide und Kupferoxydammoniak-Seide aus Holzzellstoffen immer noch im Versuchsstadium begriffen. Einen nicht unerheblichen Umfang hat in den letzten Jahren auch die Verarbeitung von Holzzellstoffen zu Papiergarnen angenommen. Während man anfangs solche fast ausschließlich aus den sehr festen und zähen Kraftzellstoffen anfertigte, werden jetzt meist Gemische von Sulfit- und Natronzellstoffen zu gleichen Teilen verwendet. Im Handel finden sich die Holzzellstoffe in Form von feuchten, zu Rollen gewickelten Pappen oder als getrocknete Pappen, entweder wieder in Rollen oder häufiger in Bogenform. Eine Abart der letzteren sind die stark hydraulisch gepreßten, nordischen Zellstoffe, die an ihrer gerieften Oberfläche erkennbar sind und beim Wiederauflösen zu Faserbrei gewisse Schwierigkeiten machen.

Statistik. Die Welterzeugung an Holzzellstoff kann ungefähr auf 7 Million. *t* geschätzt werden. An diesen Mengen ist Deutschland ungefähr mit 1 Million *t* Holzzellstoff beteiligt. Von besonderer Bedeutung für den Weltmarkt sind die Erzeugnisse der Vereinigten Staaten und Canadas sowie der nordischen Länder: Finnland, Schweden und Norwegen.

Literatur: G. DALÉN, Chemische Technologie des Papiers. Leipzig 1921. — C. HOFMANN, Praktisches Handbuch der Papierfabrikation. Berlin 1896. — E. KIRCHNER, Technologie der Papierfabrikation, III. Halbstofflehre, *B.* und *C.* Zellstoff. Biberach a. d. Riß 1907. — Technik und Praxis der Papierfabrikation, Bd. II_1 DIECKMANN, Sulfitzellstoffabrikation. Berlin 1923; Bd. II_2 HÄGGLUND, Natronsulfitzellstoffabrikation. Berlin 1926. — POSSANNER, Chemische Technologie des Papiers. Leipzig 1923. — SUTERMEISTER, Chemistry of Pulp and Paper making. New-York 1926. — HAWLEY and WISE, The Chemistry of Woods. New-York 1926. *Carl G. Schwalbe.*

Hordenin, (p-Oxy-phenäthyl)-dimethylamin,

$$HO-C_6H_4-CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$$

wurde von E. LÉGER (*Compt. rend. Acad. Sciences* **142**, 108 [1906]) in den Malzkeimen entdeckt. Das Anhalin, aus nordamerikanischen Anhaloniumkakteen isoliert, ist mit Hordenin identisch (E. SPÄTH, *Monatsh. Chem.* **40**, 129 [1919]; **42**, 263 [1921]). Die Konstitution der Verbindung wurde von LÉGER sowie von G. O. GÄBEL (*Arch. Pharmaz.* **244**, 435 [1906]) aufgeklärt. Hordenin krystallisiert aus Wasser in weißen Nädelchen vom *Schmelzp.* 118°; Kp_{11} 173—174°. Geschmack- und geruchlos. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, unlöslich in Petroläther. Das Bromhydrat schmilzt bei 176° (korr.), das Sulfat krystallisiert mit 1 *Mol.* Wasser.

Die Darstellung aus Malzkeimen s. F. EHRLICH (*Biochem. Ztschr.* **75**, 417 [1916]). 3 *kg* Keime geben 10 *g* reines Hordenin. Synthesen: 1. E. WEDEKIND, *A.* **378**, 289 [1911]; K. KINDLER, *D. R. P.* 396 453 [1923]; K. KINDLER und F. FINNDORF, *A.* **431**, 226 [1923]; *Ztschr. physiol. Chem.* **127**, 67 [1923]; K. KINDLER, *Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **265**, 389 [1927]:

$$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \rightarrow O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COCl \rightarrow O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2 \rightarrow$$
$$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot N(CH_3)_2 \rightarrow H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \rightarrow$$
$$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2.$$

2. K. KINDLER, *Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **265**, 394 [1927]. 3. F. KUNCKELL und F. JOHANNSEN, *B.* **30**, 1714 [1897]; H. VOSWINKEL, *D. R. P.* 248 385; *B.* **45**, 1004 [1912]. 4. F. EHRLICH und P. PISTSCHIMUKA, *B.* **45**, 2428 [1912]: PISTSCHIMUKA, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **48**, 1 [1916]. Andere Verfahren s. K. W. ROSENMUND *B.* **43**, 306 [1910]; G. BARGER *Journ. Soc. chem. London* **95**, 2193 [1909]; *Bayer, D. R. P.* 233 069; E. SPÄTH und P. SOBEL, *Monatsh. Chem.* **41**, 77 [1920].

Hordenin ist relativ ungiftig (CAMUS, *Chem. Ztrlbl.* **1906**, I, 566, 693, 863; J. SABRAZÈS und GUÉRIVE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **147**, 1076 [1908]); G. BAEHR und E. P. PICK, *Chem. Ztrlbl.* **1916**, II, 831). Es beeinflußt Ruhr und Diarrhöe in günstiger Weise und wird auch als Herztonicum gegeben (Sulfat, Dosis 0,5—2 *g*). Das Präparat hat sich nicht besonders eingeführt. *G. Cohn.*

Hordostan (CHEM. PHARMAZ. A. G., Hamburg) ist aktiviertes metallisches Zinn mit einem Zusatz von kolloidalem Zinnoxydul. Gegen Staphylokokkenerkrankungen. Tabletten. *Dohrn.*

Hormin (CHEM. FABR. NATTERER, München). Mischung verschiedener Trockenpräparate innersekretorischer Drüsen, Masculinum enthaltend Testes und Prostata, Femininum enthaltend Ovarium. Anwendung bei sexueller Insuffizienz, Klimakterium u. s. w. Ampullen und Tabletten. *Dohrn.*

Hormonal (SCHERING-KAHLBAUM, Berlin) ist ein aus Milz hergestelltes Peristaltikhormon. *D. R. P.* 229 169. Anwendung bei chronischer. Verstopfung. Ampullen zu intramuskulärer und intravenöser Injektion. *Dohrn.*

Hormone s. Organpräparate.

Hova-Tabletten (ZYMA, Erlangen) enthalten Baldrianextrakt. Bei neurasthenischen Zuständen. *Dohrn.*

Humagsolan (FATTINGER & Co., Berlin) ist durch Hydrolyse verdaulich gemachte Hornsubstanz zur Beförderung des Haarwachstums bei Menschen und bei Schafen (Ovagsolan) durch Zufuhr von Cystin. Tabletten. *Dohrn.*

Huminsäuren nennt man schwarzbraune Produkte sauren Charakters, die sehr verschiedener Herkunft sind. Chemisch sind sie schwer zu definieren. Man kann aber sicher sein, daß sie — je nach Herkunft — ganz verschiedenen chemischen Körperklassen angehören. Sie bilden die Vermoderungsprodukte der Pflanzen und sind deshalb ein wichtiger Bestandteil des Torfes und der Braunkohle, wohl Vorstufen der Steinkohle (vgl. J. MARCUSSON, *Chem.-Ztg.* **44**, 43 [1920]). Künstlich erhält man ähnliche Produkte durch Behandlung von Kohlenhydraten mit Säuren, durch Erhitzen von Cellulose für sich oder mit Wasser auf hohe Temperatur, durch Oxydation von Phenolen in alkalischer Lösung. Alle Huminsäuren sind hochmolekular und von kolloidaler Natur. Für die Huminsäuren aus Zuckerarten (Rohr-, Milch-, Traubenzucker) wurde stets dieselbe Formel $(C_6H_7O_3)x$ gefunden, für die aus Brenzcatechin, Hydrochinon u. s. w. die Formel $(C_6H_4O_3)x$, für die aus Pyrogallol die Formel $C_{48}H_{80}O_{25}$ (W. ELLER, *A.* **431**, 133 [1923]). Über das Wesen ihrer Natur herrscht noch keine Einigkeit. Die natürlichen Huminsäuren werden von manchen Forschern als Furanderivate aufgefaßt (J. MARCUSSON, *B.* **54**, 542 [1921]; *Ztschr. angew. Chem.* **34**, 437 [1921]; **35**, 165 [1922]; **36**, 42 [1923]; K. G. JONAS, ebenda **34**, 289, 373 [1921]; *Brennstoff-Chem.* **2**, 214 [1921]; **3**, 52 [1922]), während sie von anderer Seite, wohl mit größerer Berechtigung, für Zersetzungsprodukte des Lignins, also für aromatische Verbindungen, gehalten werden (F. FISCHER und H. SCHRADER, *Brennstoff-Chem.* **2**, 37 [1921]; H. SCHRADER, ebenda **3**, 161, 181 [1922]; W. ELLER, ebenda **3**, 55 [1922]; C. E. MARSHALL und H. J. PAGE, *Nature* **119**, 393 [1927]; W. FUCHS, *Brennstoff-Chem.* **9**, 298 [1928]). Die Huminsäuren aus Kohlenhydraten sollen ebenfalls Furanderivate sein (J. MARCUSSON, *B.* **54**, 544 [1921]; O. BURIAN, *Brennstoff-Chem.* **6**, 52 [1925]; vgl. dagegen W. ELLER, ebenda **6**, 55 [1925]), die aus Phenolen aromatischer Natur (W. ELLER, *Brennstoff-Chem.* **2**, 129 [1921]; **3**, 49 [1922]).

Die Huminsäuren sind amorphe, schwarzbraune Substanzen, unschmelzbar, bei hoher Temperatur unter Funkensprühen verbrennend. Sie zersetzen sich schon gegen 80° und geben ohne sichtbare äußere Veränderung Wasser und Kohlendioxyd ab. Sie lösen sich mit tiefbrauner Farbe in Alkalien; in den üblichen organischen Solvenzien sind sie unlöslich. Alle sind starke Absorbenzien, z. B. für Ammoniak. Über

Basenbindung und Basenaustausch der Huminsäuren s. H. HEIMANN, *Brennstoff-Chem.* **10**, 301 [1929]. Die natürlichen und Phenolhuminsäuren verhalten sich völlig gleich, während die Kohlenhydrathuminsäuren Abweichungen zeigen.

Man hat sich verschiedentlich bemüht, die Huminsäuren durch Extraktion mit Alkohol-Benzol (H. TROPSCH und A. SCHELLENBERG, Ges. Abh. Kenntn. Kohle **6**, 191 [1921]), Phenol (D. J. W. KREULEN, *Brennstoff-Chem.* **9**, 197 [1928]), Schwefeldioxyd (C. E. MARSHALL und H. J. PAGE, *Nature* **119**, 393 [1927]) in Einzelbestandteile reinerer Natur zu zerlegen. Es ist nicht viel dabei herausgekommen außer einigen neuen Namen.

Die Kalischmelze natürlicher Huminsäuren gab Essigsäure, etwas Ameisensäure, Isophthalsäure, Oxyiso- oder Terephthalsäure (?), Oxalsäure (H. TROPSCH und A. SCHELLENBERG, a. a. O.). Einwirkung von Chlor auf Huminsäuren s. W. ELLER, E. HERDIECKERHOFF und H. SÄNGER, *A.* **431**, 177 [1923]. Chlordioxyd gab mit sämtlichen natürlichen sowie synthetischen Huminsäuren neben Oxalsäure etwas Maleinsäure (E. SCHMIDT und M. ATTERER, *B.* **60**, 1671 [1927]). Salpetersäure liefert mit natürlichen Huminsäuren Nitrohuminsäuren (J. MARCUSSON, *Ztschr. angew. Chem.* **31**, 237 [1918]; *Mitt. Materialprüf.Amt Berlin-Dahlem* **37**, 273 [1919]; H. TROPSCH und A. SCHELLENBERG, a. a. O,; W. ELLER, H. MEYER und H. SÄNGER, *A.* **431**, 162 [1923]), ferner andere stickstoffhaltige, ihnen noch nahestehende Säuren (W. FUCHS, *Brennstoff-Chem.* **9**, 178, 298 [1928]; *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 851 [1928]). Kohlenhydrathuminsäuren und Hydrochinonhuminsäuren liefern bei Behandlung mit Salpetersäure nitrophenolartige Produkte (H. TROPSCH und A. SCHELLENBERG, a. a. O.; s. auch W. ELLER, H. MEYER und SÄNGER, *A.* **431**, 162 [1923]). Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf eine käufliche Huminsäure (*Merck*) hat keine erwähnenswerten Resultate gezeitigt (J. MARCUSSON, *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 1233 [1927]; W. FUCHS, ebenda **31**, 85 [1928]).

Darstellung. Die Gewinnung natürlicher Huminsäuren ist bei geeignetem Ausgangsmaterial sehr einfach. Man trocknet z. B. Niederlausitzer Humuskohle mehrere Tage bei 70°, zerreibt sie, siebt und entfernt Bitumen durch Extraktion mit Benzol. 125 Tl. des getrockneten Produktes löst man mit Hilfe von 40 Tl. Ätznatron in 2500 Tl. Wasser, filtriert die Lösung und zersetzt sie mit Salzsäure (W. ELLER, *Brennstoff-Chem.* **2**, 142 [1921]; *A.* **431**, 145 [1923]; s. auch W. SCHNEIDER, Ges. Abh. Kenntn. Kohle **3**, 164, 325 [1919]). Aus vermodertem Eichenholz erhält man Huminsäuren durch 1stündiges Erhitzen mit 1%iger Natronlauge (J. MARCUSSON, *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 48 [1927]), aus Lignin durch Erhitzen mit sehr verdünnter Alkalilauge auf 250—300° (F. FISCHER und H. TROPSCH, Ges. Abh. Kenntn. Kohle **6**, 271 [1921]). Als Beispiel für die Darstellung einer Kohlenhydrathuminsäure sei die aus Rohrzucker angegeben. Man tropft zu einer Lösung von 100 *g* Rohrzucker in 100 *g* Wasser unter guter Kühlung 150 cm^3 75%ige Schwefelsäure, die Temperatur unter 30° haltend, erwärmt dann 3^h auf 65° und gießt die erkaltete Flüssigkeit in 3 *l* Wasser. Man wäscht die Säure durch oftmaliges Dekantieren aus und trocknet 3—4 Tage bei höchstens 70° (W. ELLER, *Brennstoff-Chem.* **2**, 129 [1921]; derselbe und H. SÄNGER, *A.* **431**, 145 [1923]). Ähnlich verarbeitet man Milchzucker und Traubenzucker. Traubenzucker liefert auch beim Erhitzen mit Oxalsäurelösung auf 130° Huminsäure (C. G. SCHWALBE und R. SCHEPP, *B.* **58**, 2500 [1925]). Melasse wird zur Überführung in Huminsäure mit Wasser im Autoklaven auf etwa 190° erhitzt (A. H. ERDENBRECHER, *Dtsch. Zuckerind.* **53**, 996 [1928]). Cellulose behandelt man mit *konz.* Schwefelsäure. Sie gibt auch beim Erhitzen für sich auf 250° Huminsäure; bei Ausschluß von Luft entstehen bei diesem Prozeß Zwischenprodukte, die erst bei der Behandlung mit Alkali unter Sauerstoffaufnahme in Huminsäure übergehen (F. BERGIUS, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 448). Beim Erhitzen von Cellulose mit Wasser auf 200—300° bilden sich wasserlösliche Produkte, die sich erst beim Eindampfen oder längerem Stehen ihrer Lösung in Huminsäuren verwandeln (E. BERL und A. SCHMIDT, *A.* **461**, 192 [1928]). Aus Phenolen gewinnt man Huminsäuren durch Behandlung ihrer alkalischen Lösung mit der etwa 5fachen Menge Kaliumpersulfat oder der 10fachen Menge Wasserstoffsuperoxyd, so aus Hydrochinon, Brenzcatechin, Resorcin, Pyrogallol, Oxyhydrochinon, Phenol, o-Kresol, Salicylsäure (W. ELLER und Mitarbeiter, *B.* **53**, 1469 [1920]; *Brennstoff-Chem.* **2**, 138 [1921]; *A.* **431**, 145, 150 [1923]; *Brennstoff-Chem.* **7**, 19 [1926]; *B.* **60**, 1671 [1927]).

Aus den Rückständen, die bei der Darstellung natürlicher Huminsäuren aus Torf u. s. w. hinterbleiben, kann man durch geeignete Abänderung des Auswaschens noch sämtliche huminsauren Salze herauslösen (G. REICHELT, *D. R. P.* 424 729 [1924]). Von Aschebestandteilen befreit man Huminsäuren durch Elektroosmose (E. BIESALSKI und W. BERGER, *Braunkohle* **23**, 197 [1924]).

Verwendung. Die Huminsäuren und ihre Salze dienen zum Leimen von Papier (L. UBBELOHDE, *D. R. P.* 303 324 [1916]; 305 006, 10 [1916 17]; 307 098 [1917]). Mit Formaldehyd oder Chromalaun zusammen dienen Huminsäuren zum Gerben (H. RHEINBOLDT und H. BREUER, *D. R. P.* 453 435 [1926]). Durch Behandlung mit 63%iger Salpetersäure gehen sie in Gerbstoffe über (*BASF, D. R. P.* 420 645 [1921]). Durch Erhitzen ihrer alkalischen Lösung mit Bisulfit erhält man lösliche Verbindungen, die gleichfalls als Gerbstoffe brauchbar sind (O. LÖW-BEER, *D. R. P.* 443 339 [1923]), desgleichen durch Sulfurierung (M. MELAMED, *D. R. P.* 478 272 [1923]). Huminsaure Alkalisalze haben die Eigenschaft, unlösliche Substanzen in klare wässerige Lösungen zu bringen (H. KARPLUS *D. R. P.* 438 906 [1920]). Sie werden ferner als Mittel gegen Kesselsteinbildung empfohlen (*I. G., E. P.* 315 287 [1928]). Sie können ferner bei geeigneter Verarbeitung zum Entschwefeln von Eisen dienen (C. EHRENBERG und Mitarbeiter, *D. R. P.* 417 448 [1923]). Die Eisen-Ammonsalze geben einen dauerhaften Holzanstrich (K. S. FUCHS, *D. R. P.* 336 024 [1919]). Putz- und Färbemittel, Möbelwachsbeizen, Ofenwichsen erhalten bei Zusatz von Huminsäure die Eigenschaft, nach dem Trocknen wasserfest zu werden (*M. L. B., D. R. P.* 393 272 [1921]). Metallsalze der Huminsäuren können in gleich aktiver Kohle katalytisch wirkende Stoffe übergeführt werden (*BASF, D. R. P.* 406 960 [1923]). Pflanzenschutzmittel erhält man durch Vereinigung von huminsaurem Ammon mit Schwefel (*I. G., D. R. P.* 454 933 [1923]) sowie durch Emulgierung von Schwefelkohlenstoff mit huminsauren Salzen (gegen Reblaus) (*M. L. B., D. R. P.* 389 324 [1921]).

Literatur: SVEN ODÉN, Die Huminsäuren. Dresden-Leipzig 1929. *G. Cohn.*

Hutschwarz 4AN ist gleich Biebricher Patentschwarz (Bd. **II**, 303).

Hydrastin, Hydrastinin s. Berberisalkaloide, Bd. **II**, 291 ff.

Hydrastopon (KAISER-FRIEDRICH-APOTHEKE, Berlin) ist eine Mischung von 0,08% Hydrastinin und 0,2% Papaverin als Likör oder in Tabletten. Anwendung bei Dysmenorrhöe. *Dohrn.*

Hydrazin, Diamid, $NH_2 \cdot NH_2$, entdeckt von TH. CURTIUS (*B.* **20**, 1632 [1887]) ist eine an der Luft stark rauchende, leicht oxydable Flüssigkeit, mischbar mit Wasser und Alkohol. *Schmelzp.* 1,4°; $Kp_{761,5}$ 113,5°; Kp_{71} 56°; D^{15}_{15} 1,014. Darstellung durch Destillation von Hydrazinhydrat über Ätznatron (F. RASCHIG, *B.* **43**, 1927 [1910]) oder Baryt (C. A. LOBRY DE BRUYN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **13**, 433 [1894]; **15**, 174 [1896]).

Hydrazinhydrat, $N_2H_4 \cdot H_2O$, ist eine hygroskopische, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche an der Luft Kohlendioxyd anzieht, mischbar mit Wasser und Alkohol, nicht mit Äther und Chloroform. *Schmelzp.* −40°; $Kp_{739,5}$ 118,5°; Kp_{26} 47°; D^{21} 1,03. Darstellung aus dem Sulfat durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd (TH. CURTIUS und H. SCHULZ, *Journ. prakt. Chem.* [2], **42**, 521 [1890]; C. A. LOBRY DE BRUYN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **14**, 85 [1895]). Man kann eine verdünnte Hydrazinhydratlösung leicht durch Destillation mit Xylol konzentrieren. Bei Verwendung von 13 Tl. Xylol auf 5 Tl. einer 33%igen Lösung erzielt man eine Ausbeute von 95—96% (CH. D. HURD und C. W. BENNET, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **51**, 265 [1929]).

Hydrazinsulfat, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, das wichtigste Salz der Base, krystallisiert in dicken glasglänzenden Tafeln oder langen Prismen vom *Schmelzp.* 254° (Zers.). Sie sind schwer löslich in kaltem Wasser — 100 Tl. Wasser von 22° lösen 3,055 Tl. Salz — leicht in heißem, nicht in Alkohol.

Hydrazinchlorhydrat, $N_2H_4 \cdot 2HCl$. Oktaeder. D^{20}_{4} 1,4226. Über Hydrazinpikrat und -perchlorate s. R. L. DATTA und N. R. CHATTERJEE, *Journ. chem. Soc. London* **115**, 1006 [1919]

Hydrazin und seine Salze sind durch große Reduktionskraft ausgezeichnet. Wässerige Hydrazinlösungen reduzieren in der Kälte Salze von Edelmetallen zu den betreffenden Metallen, Cupri- zu Cuproverbindungen, sogar freies Jod. Es gelingt leicht, mittels Hydrazins Gold, Platin und Kupfer in kolloidaler Lösung herzustellen. Technisch wichtig ist die Umwandlung des Hydrazins in Stickstoffwasserstoffsäure durch Behandeln mit salpetriger Säure, $NH_2 \cdot NH_2 + HNO_2 = N_3H + 2 H_2O$. Diese erfolgt am besten nach dem Verfahren von R. STOLLÉ, (*D. R. P.* 205 683) durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Ester der salpetrigen Säure bzw. Umsetzung von Hydrazinsulfat mit salpetriger Säure und Alkoholen. Mit Kohlensäureestern setzt sich Hydrazin zu Hydrazincarbonsäureestern um (*Merck, D. R. P.* 285 800 [1914]). Hydrazin ist für verschiedenste Organismen ein starkes Gift.

Zur Darstellung der Salze kann man die verschiedensten, zumeist aliphatischen Nitroso-, Nitro- und Azoverbindungen reduzieren bzw. spalten oder Harnstoff mit Hypochlorit oxydieren (*D. R. P.* 164 755); doch beruht das beste Verfahren auf der Umsetzung von Chloramin, NH_2Cl, mit Ammoniak (F. RASCHIG, *D. R. P.* 192 783, 198 307; *B.* **40**, 4588 [1907]; *Chem.-Ztg.* **31**, 926 [1907]; Schwefel- und Stickstoffstudien **1924**, 50). Als Katalysatoren verwendet man nach RASCHIG Leim, Gelatine u. s. w. Auch peptisierte Kieselsäure und Zinnsäure sind brauchbar (R. A. JOYNER, *Journ. chem. Soc. London* **123**, 1114 [1923]). Der Leim macht nach M. BODENSTEIN (*Ztschr. physikal. Chem.*, Abt. A. **139**, 397 [1928]) nur gewisse Katalysatoren — besonders schädlich sind Cupri- und Ferrosalze —, die im Wasser enthalten sind, unschädlich. Die Hydrazinbildung ist der primäre Vorgang bei der Einwirkung des Chloramins auf Ammoniak. Erfolgt diese Umsetzung zu langsam, dann reagiert das Chloramin mit dem schon gebildeten Hydrazin zu Stickstoff und Salmiak, und die Ausbeute an Hydrazin sinkt dann dementsprechend.

Zu 200 Tl. 20%igem Ammoniak fügt man 5 Tl. 1%iger Leimlösung und 100 Tl. *n*-Natriumhypochloritlösung, verjagt durch lebhaftes Kochen das überschüssige Ammoniak, dampft auf etwa das halbe *Vol.* ein und fällt durch etwa 20 Tl. verdünnte Schwefelsäure das Hydrazinsulfat aus. Die Ausbeute erreicht bis 80% d. Th.

Verwendet man 2,7 Tl. technisches Natriumhydroxyd, gelöst in 12 *Vol.-Tl.* Wasser, und 1,92 Tl. Chlor und setzt die Natriumhypochloritlösung mit 36 *Vol.-Tl.* Ammoniak (*D* 0,91) in Gegenwart von 0,06—0,1 Tl. Tischlerleim um, so erzielt man eine Ausbeute bis zu 86%, auf wirksames Chlor berechnet (B. P. ORELKIN, W. G. CHLOPIN und I. I. TSCHERNIAJEW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **49**, 82 [1917]; vgl. O. MAGIDSON, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 2542). Geringfügige Abänderungen des Verfahrens rühren von NOBELS EXPLOSIVES COMP. LTD., Ayrshire (*D. R. P.* 413 726 [1922]; *E. P.* 199 750 [1921]), die als Katalysator ein durch Hydrolyse von Leim mit Salzsäure gewonnenes Abbauprodukt (Pepton-Albumose) verwenden, sowie von *Du Pont* (*A. P.* 1 480 166 [1923]) her.

Erwähnt sei ferner ein neueres Verfahren der *I. G.* (*D. R. P.* 454 699 [1926]). Ammoniak wird elektrischen Entladungen ausgesetzt. Man verwendet hochgespannte Ströme von einer Frequenz unter 100 000 Perioden pro 1″. Das Ammoniak soll den Apparat schnell durchströmen, so daß das gebildete Hydrazin baldmöglichst der zersetzenden Wirkung der Entladungen entzogen wird. Zweckmäßigerweise leitet man das trockene Gas in lebhaftem Strom durch einen Ozonisator, der mit Wasser gekühlt und mit einem Wechselstrom von 500 Perioden und 10 000 *V* betrieben wird. Das Gas wird kondensiert und das Hydrazin durch Abdestillieren des Ammoniaks erhalten. Man reinigt es nötigenfalls über das Sulfat.

Hydrazin findet Verwendung zur Gewinnung von Natriumazid (R. STOLLÉ, *D. R. P.* 205 683), aus dem man das zu Initialzündungen gebrauchte Bleiazid (Bd. **II**, 519; **IV**, 751) darstellt. „HASSIA", SPRENGSTOFFABRIK M. B. H., Hetzbach i. O. (*D. R. P.* 305 060 [1915]) nimmt Hydrazinnitrat zum Füllen von Sprengpatronen. Krystallhydrazinverbindungen der Chlorate und Perchlorate von Schwermetallen werden als Zündsätze für Sprengkapseln empfohlen (FRIEDERICH, *D. R. P.* 341 063 [1920]). Die *I. G.* (*D. R. P.* 480 917 [1926]) stellt mit Hydrazin Anthrachinonderivate her.

Zum Nachweis und ev. zur Isolierung kleiner Mengen Hydrazin eignet sich seine Verbindung mit Benzaldehyd, das Benzalazin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ (Prismen; *Schmelzp.* 93°). Zur quantitativen Bestimmung titriert man es mit Jodlösung (TH. CURTIUS und H. SCHULZ, *Journ. prakt. Chem.* [2] **42**, 521; R. STOLLÉ, ebenda **66**, 332 [1902]), mit Kaliumbromat in saurer Lösung (KURTENACKER und WAGNER, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **120**, 261 [1922]) oder mit Jodat (JAMIESON, *Amer. Journ. Science* [*Silliman*] [4] **33**, 352 [1912]). Vgl. W. C. BRAY und E. J. CUY, *Journ. Amer. chem. Soc.* **46**, 858 [1942]; I. M. KOLTHOFF, ebenda **46**, 2009 [1924]). Auch kann man den durch FEHLINGsche Lösung in Freiheit gesetzten Stickstoff messen (PETERSEN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **5**, 1 [1894]; s. auch E. RIMINI, *Gazz. Chim. Ital.* **29**, I, 265 [1899]; **34**, I, 224 [1904]).

Von den Derivaten des Hydrazins ist das wichtigste das

Phenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$, entdeckt von E. FISCHER (*A.* **190**, 81 [1877]; **236**, 198 [1886]). Es bildet monokline tafelförmige Krystalle vom *Schmelzp.* 23°; Kp_{750} 241—242°; Kp_{12} 120°; D^{23} 1,097. Es ist mit Wasserdampf flüchtig, wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. Gleich der Muttersubstanz ist es durch große Reduktionskraft ausgezeichnet. Das Chlorhydrat $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$ krystallisiert in farblosen Blättchen, leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in rauchender Salzsäure. Zur Darstellung geht man vom Diazobenzol aus und reduziert dieses mit Zinnchlorür (V. MEYER und M. T. LECCO, *B.* **16**, 2976 [1883]) oder mit Sulfit, ev. unter Zusatz von Zinkstaub (E. FISCHER, *A.* **190**, 71 [1877]; A. REYCHLER, *B.* **20**, 2463 [1887]).

Die erste Methode ist einfacher und wird hauptsächlich für die Gewinnung kleiner Mengen benutzt. Die zweite ist billiger und wird technisch ausgeführt. Ihr Verlauf wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot Cl + Na_2SO_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_3Na + NaCl;$$
$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_3Na + H_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3Na;$$
$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3Na + HCl + H_2O = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl + NaHSO_3.$$

Als Zwischenprodukte entstehen also diazobenzolsulfosaures Natrium und phenylhydrazinsulfosaures Natrium.

Man neutralisiert 260 Tl. 40%iger Natriumbisulfitlösung mit 25%iger Natronlauge, läßt erkalten, kühlt mit etwa 500 Tl. Eis auf 0° ab und gießt eine Diazoniumlösung hinzu, welche man aus 100 Tl. Anilin, 240 Tl. roher Salzsäure, 400 Tl. Wasser, 75 Tl. Natriumnitrit, gelöst in 150 Tl. Wasser, hergestellt hat, wobei sich das gebildete diazobenzolsulfosaure Natrium zum Teil ausscheidet. Es wird durch Erwärmen auf 40° wieder in Lösung gebracht; dann setzt man allmählich 100 Tl. Zinkstaub hinzu, erwärmt und läßt gleichzeitig unter allmählicher Steigerung der Temperatur aut 90° so lange *konz.* Salzsäure (etwa 140 Tl.) zufließen, bis die Lösung ganz farblos geworden ist. Man kocht auf, filtriert nötigenfalls und versetzt in der Hitze mit etwa $^1/_2$ *Vol.* rauchender Salzsäure. Man rührt den Krystallbrei von Phenylhydrazinchlorhydrat mehrere Stunden unter Kühlung und sammelt dann das Salz in einer Gummizentrifuge. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen eine weitere Menge gewonnen werden. Es muß zur Weiterverarbeitung völlig frei von Harz sein, was man daran erkennt, daß eine größere Probe, in wässeriger Lösung mit Natronlauge übersättigt und dann mit verdünnter Essigsäure behandelt, eine völlig klare Flüssigkeit ergeben muß. Unreines Salz muß aus 1—2 Tl. Wasser von 100° umkrystallisiert werden; harzfreies wird in die Base übergeführt, indem man es in Lösung mit überschüssiger 30%iger Natronlauge versetzt; die freie Base wird mittels Benzols gesammelt und im Vakuum destilliert. Ausbeute etwa 75%.

Eine Modifikation des Verfahrens, bei dem sich die Verwendung von Zinkstaub erübrigt und die Reduktion ausschließlich durch Schwefeldioxyd erfolgt, rührt von N. PUTOCHIN (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 50) her. Man stellt aus 100 Tl. Anilin in üblicher Weise eine Lösung von Benzoldiazoniumchlorid in 600 *Vol-Tl.* Wasser her, versetzt sie mit etwa 340 Tl. Natriumsulfit, gelöst in Wasser zu 700 *Vol-Tl.*, und leitet so lange Schwefeldioxyd (etwa 100—125 Tl.) ein, bis der Niederschlag von $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3Na$ gelöst ist. Nach 12h versetzt man mit 700 *Vol.-Tl.* Salzsäure (*D* 1,19) und saugt nach 24h das salzsaure Phenylhydrazin ab.

Phenylhydrazin wirkt innerlich als starkes Blutgift (G. HOPPE-SEYLER, *Ztschr. physiol. Chem.* **9**, 34 [1884]). Auf der Haut erzeugt es schwer heilende Entzündungen und Ekzeme. Anwendung findet es in der präparativen Chemie zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen (Zuckerarten) und zu vielfachen Synthesen (Indol- und Pyrazolderivaten; Naphthacarbazolen), technisch zur Herstellung von Phenylmethylpyrazolon, aus dem man Antipyrin (Bd. **I**, 549) und Farbstoffe (Dianilgelb R, Eriochromrot B [Bd. **I**, 104; **II**, 30]) darstellt.

Phenylhydrazin eignet sich zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff, mit dem es Phenylsulfocarbazinsaures Phenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot N_2H_4 \cdot C_6H_5$ (*Schmelzp.* 97°) liefert. Mit Holzschliff und holzschliffhaltigem Papier gibt salzsaures Phenylhydrazin eine orangegelbe Färbung, die beim Trocknen in leuchtendes Grün übergeht. Reine Cellulose gibt eine schwache Gelbfärbung, die beim Trocknen hellbraun wird. Beide Reaktionen sind sehr charakteristisch (HOFFMEISTER; SCHWALBE, Chemie der Cellulose **1911**, 428; S. JENTSCH, Wchbl. Papierfabr. **49**, 60 [1918]; *Papier-Ztg.* **43**, 139 [1918]; *Ztschr. angew. Chem.* **31**, 72 [1918]).

Zum Nachweis des Phenylhydrazins kann seine Verbindung mit 2,4-Dinitrobenzaldehyd (*Schmelzp.* 216°) dienen (F. SACHS und R. KEMPF, *B.* **35**, 1230 [1902]). Zur quantitativen Bestimmung oxydiert man es mit heißer FEHLINGscher Lösung und mißt den entwickelten Stickstoff (H. STRACHE, *M.* **12**, 526 [1891]), oder man oxydiert es mit Arsensäure und titriert die arsenige Säure mit Jodlösung:

$$C_6H_8N_2 + As_2O_5 = C_6H_5 \cdot OH + As_2O_3 + N_2 + H_2O$$

(H. CAUSSE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **125**, 712 [1897]; G. DENIGÈS, *Ann. Chim.* [4] **6**, 427 [1897]).

Bestimmung durch Reduktion von Methylenblau und Titration des überschüssigen Farbstoffs mit Titantrichlorid s. E. KNECHT, *Journ. chem. Soc. London* **125**, 1537 [1924]. Sehr gute Resultate gibt die KJELDAHL-Bestimmung des Phenylhydrazins (K. KÜRSCHNER, *Ztschr. analyt. Chem.* 68, 112 [1926]).

p-Phenylhydrazinsulfosäure, das erstbekannte Hydrazinderivat, von P. RÖMER entdeckt, krystallisiert mit $^1/_2\, H_2O$ in glänzenden Nadeln, die bei 110° ihr Krystallwasser verlieren, sich leicht in kochendem und schwer in kaltem Wasser sowie in Alkohol lösen (*Schmelzp.* 286°). Man kann die Säure bequem durch Erwärmen von Phenylhydrazin mit *konz.* Schwefelsäure darstellen, gewinnt sie aber technisch ökonomischer aus Diazosulfanilsäure nach der Sulfitmethode (E. FISCHER, *A.* **190**, 74 [1878]). Sie dient zur Fabrikation von 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-sulfosäure, aus der man Tartrazin, Flavazin L (Echtlichtgelb G, 3 G), Echtwollgelb G, Flavazin S (Hydrazingelb SO) und Dianilgelb 2 R darstellt. p-Phenylhydrazinsulfosäure kommt auch als „Reserve H" (*I. G.*) für Naphtholazofarben im Zeugdruck in den Handel.

$NH_2 \cdot NH - C_6H_4 - SO_3H$

2,5-Dichlor-phenylhydrazin-4-sulfosäure bildet feine weiße Nädelchen. Ihr Natriumsalz krystallisiert mit $3^1/_2$ *Mol.* H_2O. Zur Darstellung sulfuriert man 2,5-Dichloranilin, diazotiert die Sulfosäure und reduziert sie mit Sulfit (E. NOELTING und E. KOPP, *B.* **38**, 3513 [1915]). Aus der Verbindung stellt man mit Acetessigester das entsprechende Pyrazolon her, das Ausgangsmaterial für Xylengelb 3 G (Xylenlichtgelb 2 G, R).

($NH \cdot NH_2$, Cl, Cl, SO_3H am Benzolring)

p-Phenylhydrazinarsinsäure, $NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$, ist Ausgangsmaterial für Sulfoxylsalvarsan (Bd. I, 608).

p-Tolylhydrazin krystallisiert in feinen weißen Blättchen vom *Schmelzp.* 66°; *Kp* 240—244°, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser. In Eigenschaften und Darstellung (aus p-Toluidin s. E. FISCHER, *B.* **9**, 890 [1876]) ähnelt die Base völlig dem Phenylhydrazin. Sie dient zur Gewinnung von Tolupyrin.

$CH_3 - C_6H_4 - NH \cdot NH_2$

s-Diphenylhydrazin, Hydrazobenzol, s. Bd. **II**, 20.

Literatur: W. SCHLENK, Hydrazin. — GMELIN-KRAUTS Handbuch der anorg. Chem., Bd. **I**, 1, 190. Heidelberg 1907. — WIELAND, Die Hydrazine. Stuttgart 1913. — J. SCHMIDT, Die Anwendung der Hydrazine in der Analyse. Stuttgart 1907. — G. COHN, Tabellarische Übersicht der Pyrazolderivate. Braunschweig 1897. — G. COHN, Die Pyrazolfarbstoffe. Stuttgart 1910. *G. Cohn.*

Hydrazingelb L (*I. G.*) entspricht Echtwollgelb G (Bd. **IV**, 103). Die Marke LEG 1911 ist außer für Wolle auch für Papier und Lacke geeignet. *Ristenpart.*

Hydrierung, richtiger Hydrogenisierung, nennt man die Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte organische Verbindungen bei Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren, so z. B. die Umwandlung von flüssigen Fetten in feste (vgl. Fette, gehärtete, Bd. **V**, 169). Neuerdings hat die (auch von Crackvorgängen begleitete) Hydrierung von Kohle, Pech, Teer, Erdöl große Bedeutung erlangt, vgl. darüber Kohleveredlung, ferner Reduzieren. *Ullmann.*

Hydrochinin (ZIMMER, Frankfurt am Main). Dargestellt nach *D. R. P.* 234 137 und 252 136 am besten durch katalytische Reduktion von Chinin. Anwendung als Chlorhydrat wie Chinin. *Dohrn.*

Hydrochinon, p-Dioxy-benzol, zuerst von CAVENTOU und PELLETIER durch Destillation von Chinasäure erhalten, von F. WÖHLER (*A.* **51**, 145 [1844]) genauer untersucht, krystallisiert aus Wasser in farblosen, süßlich schmeckenden Prismen vom *Schmelzp.* 169—170°; sublimierbar. 100 Tl. der wässerigen Lösung enthalten bei 15° 5,8 Tl., bei 28,5° 9,4 Tl. Hydrochinon; leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther, nur spurenweise in Benzol. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft bräunlich. Die pyrogene Zersetzung des Hydrochinons liefert Butadien (A. HAGEMANN, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 355 [1929]). Die Verbindung reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte. Oxydationsmittel führen sie im allgemeinen erst in Chinhydron, dann in Chinon über. Kaliumpersulfat liefert in alkalischer Lösung Huminsäuren (W. ELLER und K. KOCH, *B.* **53**, 1469 [1920]). Behandelt man Hydrochinon mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel als Katalysator, so erhält man Chinit (P. SABATIER und A. MAILHE, *Ann. Chim.* [8] **16**, 90 [1909]; W. IPATJEW, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **38**, 86, 90 [1906]; J. B. SENDERENS und J. ABOULENC, *Compt. rend. Acad. Sciences* **173**, 1365 [1921]). Hydrochinon liefert mit vielen Basen, z. B. Methylamin, Dimethylamin (*Bayer, D. R. P.* 141 101), Hexamethylentetramin u. s. w., Additionsprodukte. Bei der Kondensation von Hydrochinon mit Maleinsäureanhydrid

(OH, OH am Benzolring in p-Stellung)

kann man Naphthazarin erhalten, mit Bernsteinsäureanhydrid dessen Dihydroverbindung (*I. G., D. R. P.* 454762 [1926]; K. ZAHN und P. OCHWAT, *A.* **462,** 72 [1928]). Bei der Kondensation mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid bildet sich 2′,5′-Dioxybenzophenoncarbonsäure-(2), die mit *konz.* Schwefelsäure in Chinizarin übergeht (K. ZAHN und P. OCHWAT, a. a. O.; vgl. F. GRIMM, *B.* **6,** 506 [1873]).

Hydrochinon findet sich selten im pflanzlichen Organismus, z. B. im Zuckerbusch (O. HESSE, *A.* **290,** 319 [1896]). Sein Glucosid ist das Arbutin.

Darstellung. Hydrochinon entsteht aus Phenol durch Oxydation mit Natriumsuperoxyd (O. MAGIDSON, *Chem. Ztrlbl.* **1927,** II, 2542) oder mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von etwas Ferrosulfat (O. MAGIDSON und N. PREOBRASCHENSKI, *Chem. Ztrlbl.* **1928,** I, 35) oder mit Kaliumpersulfat (*Schering, D. R. P.* 81068). Im letzteren Falle bildet sich zunächst hydrochinonschwefelsaures Kalium, das man durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren spaltet. Aus p-Chlorphenol erhält man Hydrochinon durch Erhitzen mit Alkalihydroxyden (*Bayer, D. R. P.* 249939; *Boehringer, D. R. P.* 269544), aus p-Aminophenol durch Verkochen seiner Diazoniumsalzlösung in Anwesenheit von Kupfersulfat (*Monnet, D. R. P.* 167211; vgl. P. WESELSKY und J. SCHULER, *B.* **9,** 1160 [1876]). p-Dichlorbenzol liefert mit rauchender Schwefelsäure p-Dichlorbenzolsulfosäure, die beim Verschmelzen mit Ätznatron oder Erdalkalien oder auch beim Erhitzen mit wässeriger Alkalilauge bei Gegenwart von Kupfer unter Druck in Hydrochinonsulfosäure übergeht. Letztere spaltet beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Hydrochinon ab (*Boehringer, D. R. P.* 284533 [1912], 286266 [1912]; *Verein Aussig, Ö. P.* 81251 [1917]); EASTMAN KODAK COMP., New York, *A. P.* 1421869 [1920]). Das letztgenannte Verfahren gibt gute Ausbeuten und gestattet eine rationelle Verwertung des sonst wenig brauchbaren p-Dichlorbenzols. Doch wird zur Zeit das Hydrochinon im großen nur aus Anilin gewonnen. Man oxydiert die Base mit Bichromatmischung zu Chinon und reduziert dieses dann zu Hydrochinon. Zwischenprodukt der Oxydation ist Anilinschwarz (R. NIETZKI, *B.* **10,** 1934, 2005 [1877]; **19,** 1467 [1886]; *A* **215,** 125 [1882]).

Zu einer eisgekühlten Lösung von 25 Tl. Anilin in 200 Tl. *konz.* Schwefelsäure und 600 Tl. Wasser läßt man eine Lösung von 25 Tl. Natriumbichromat in 100 Tl. Wasser fließen, die Temperatur unter 10^0 haltend. Am nächsten Tage gibt man 50 Tl. Natriumbichromat, gelöst in 200 Tl. Wasser, unter Kühlung hinzu, läßt mehrere Stunden stehen und leitet dann so lange Schwefeldioxyd ein, bis sein Geruch dauernd beibehalten wird. Das Hydrochinon wird ausgeäthert. Ausbeute 65—80%.

Dieses bewährte Verfahren ist mehrfach abgeändert worden (s. z. B. A. ERLACH, *Ö. P.* 98418 [1923], der bei der Oxydation Borsäure zusetzt). Für die Oxydation hat man statt der relativ teuren Bichromate das billige Mangandioxyd (BYK-GULDENWERKE, CHEM. FABRIK AKT.-GES., Berlin, *D. R. P.* 369354), sowie Salpetersäure (*Boehringer, D. R. P.* 420444) vorgeschlagen. Die Reduktion des Chinons zu Hydrochinon verläuft nur gut in solcher Verdünnung, daß sich kein Chinhydron abscheiden kann, weil dieses der weiteren Reduktion erheblichen Widerstand entgegensetzt, und selbst dann überschreitet die Ausbeute im großen nur wenig mehr als 50%. Es ist deshalb zweckmäßig, zunächst das sehr wenig lösliche Chinhydron zu isolieren und dieses dann einer erneuten Reduktion zu unterwerfen. Als Reduktionsmittel ist Ferrosulfat in Gegenwart von Barium- oder Calciumcarbonat, Mangancarbonat oder -hydroxyd, Magnesiumhydroxyd u. s. w. besonders vorteilhaft. Man trägt eine Aufschwemmung von 20 *kg* Chinhydron in 200 *kg* Wasser, das 60 *kg* Ferrosulfat gelöst enthält, in eine kochende Aufschwemmung von 13 *kg* Magnesiumhydroxyd ein und kocht weiter bis zum völligen Verschwinden des Chinhydrons. Die Ausbeute an Hydrochinon ist quantitativ (H. EMDE und *Schering, D. R. P.* 352982 [1919]; 354401 [1920]; 380503 [1922]; *Schering, E. P.* 174554 [1921]; *F. P.* 541352 [1921]).

Verwendung. Hydrochinon ist ein Sensibilisator für Bromsilbergelatinepapiere. Seine Hauptverwendung ist aber als photographischer Entwickler, zusammen mit Natriumsulfit und Kaliumcarbonat. Die sog. Rapid-Hydrochinonentwickler bestehen aus einer Hydrochinon-Sulfitlösung und einer alkalischen Kaliumferrocyanidlösung.

Erhitzt man Hydrochinon mit Methylaminlösung im Autoklaven auf 200°, so erhält man N-Methyl-p-amino-phenol (*Merck, D. R. P.* 260 234; R. N. HARGER, *Journ. Amer. chem. Soc.* 41, 270 [1919]), dessen Sulfat einen kräftigen Entwickler darstellt, bekannt als Metol (*Agfa*; HAUFF, Feuerbach), Satrapol (*Schering*), auch Adilol, Genol. Pyramidol (CHEM. FABR. BRUGG, Aarau) ist eine Verbindung von p-Aminophenol mit Hydrochinon, Metochinon eine Verbindung von N-Methyl-p-aminophenol und Hydrochinon, $2\,CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH + C_6H_4(OH)_2$ (A. und L. LUMIÈRE und A. SEYEWETZ, *D. R. P.* 174 689). Der Entwickler Thermit enthält Metol, Hydrochinon, Pyrogallol u. a. m. (J. T. LOWE; s. *Chem. Ztrlbl.* 1926, II, 2867). Ortol (HAUFF) ist eine Mischung von 2 *Mol.* N-Methyl-o-aminophenolsulfat und 1 *Mol.* Hydrochinon, Chloranol eine Verbindung von 2 *Mol.* N-Methyl-p-aminophenol und 1 *Mol.* Chlorhydrochinon (Blättchen; *Schmelzp.* 106°). Chlorhydrochinon selbst ist der Entwickler Adurol HAUFF, Bromhydrochinon (Blättchen; *Schmelzp.* 113—115°) der Entwickler Adurol *Schering* (*D. R. P.* 111 798). Anwendung von Hydrochinon, Chlorhydrochinon, Metochinon u. s. w. zum Unlöslichmachen der Gelatine photographischer Platten s. A. und L. LUMIÈRE und A. SEYEWETZ, *Chem. Ztrlbl.* 1927, I, 224; vgl. *Agfa, E. P.* 231 564 [1923].

Hydrochinon wirkt, in geringster Menge verwendet, auf Acrolein stabilisierend (CH. MOUREU und CH. DUFRAISSE, *Compt. rend. Acad. Sciences* 174, 258 [1922]; 175, 127 [1922]; Compt. rend. Soc. Biolog. 86, 321 [1922]), desgleichen auf n-Butyraldehyd (COMMERCIAL SOLVENTS CORP., *A. P.* 1 550 869 [1924]). Es verzögert in einer Menge von 2,5% das Altern des Kautschuks um viele Jahre (CH. MOUREU und CH. DUFRAISSE, *Compt. rend. Acad. Sciences* 174, 258 [1922]; A. HELLRONNER und G. BERNSTEIU, ebenda 177, 204 [1923]; S. A. BRASSIER, India Rubber Journ. 67, 193 [1924]), eine Eigenschaft, die auch dem aus Hydrochinon gewonnenen p-Oxydiphenylamin und p.p'-Dioxydiphenylamin zukommt (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER CO., *E. P.* 305 195 [1928]).

Bei der elektrolytischen Erzeugung von Nickel, Kobalt und Nickellegierungen setzt man dem Elektrolyten Hydrochinon zu (MADSENELL CORP., New York, *E. P.* 244 167 [1924]; *Schw. P.* 115 747 [1924]). Den gleichen Zusatz verwendet man bei der elektrischen Koagulation von Rohkautschuklösung (EASTMAN KODAK CO., *A. P.* 1 580 795 [1925]. Hydrochinon findet in der sog. Chinhydronelektrode Verwendung.

Hydrochinon dient zur Darstellung von Chinizarin (Bd. I, 490), von Küpenfarben (*Cassella, D. R. P.* 399 966 [1921]), von schwefelhaltigen Baumwollfarben (*Cassella, D. R. P.* 403 790 [1921]), von Schwefelfarben der Carbazolgruppe (*Kalle, F. P.* 588 874 [1924]; *E. P.* 248 424 [1924]), von Schwefelfarben der Naphthalinreihe (*Kalle, D. R. P.* 450 864 [1925]).

Gerbstoffe erhalten die *Agfa* aus Hydrochinon und Salicylsäuresulfochlorid (*E. P* 318 316 [1924]; *F. P.* 583 052 [1924]) sowie *M. L. B.* (*D. R. P.* 413 256 [1922]) aus Hydrochinon mit Schwefelchlorür in Benzollösung.

Ein Additionsprodukt von Hydrochinon und Krystallviolett ist als Desinfektionsmittel in Aussicht genommen (R. W. FRENCH und W. CH. HOLMES, *E. P.* 295 605 [1927]), eine Verbindung aus Hydrochinon und p-Toluidin als Insektenvertilgungsmittel (*I. G., D. R. P.* 442 432 [1923]).

Auch Hydrochinondimethyläther (Blättchen; *Schmelzp.* 56°; Kp_{760} 212,6°) und Hydrochinondiäthyläther (Blättchen; *Schmelzp.* 72°) sollen der Vertreibung tierischer und pflanzlicher Schädlinge dienen (P. IMMERWAHR, *D. R. P.* 360 711 [1920]). Dialkyläther des Hydrochinons mit einem basischen Alkylrest, z. B. der aus Hydrochinon und Diäthylaminochloräthanol erhaltene und weiterhin alkylierte Äther der Formel $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ wirken blutdrucksenkend (*Bayer, D. R. P.* 423 027 [1923]; *A. P.* 1 543 287 [1924]). Das schon oben erwähnte Bromhydrochinon wird Celluloseacetatfilmen zugesetzt, um sie schwer entflammbar zu machen (EASTMAN KODAK CO., *A. P.* 1 631 468 [1925]).

Analytisches. Hydrochinon gibt in wässeriger Lösung bei tropfenweisem Zusatz einer ammoniakalischen Kaliumferricyanidlösung eine gelbbraune Färbung, die bei 24stündigem Stehen in Schwarz übergeht (G. CANDUSSIO, *Chem.-Ztg.* 24, 300 [1900]). Selenigschwefelsäure gibt eine braune und purpurne Färbung mit grünem Schein (V. E. LEVINE, *Chem. Ztrlbl.* 1926, II, 926), Phosphormolybdänsäure eine blaue Färbung, die bei Zusatz von Ammoniak die Farbe beibehält (K. BRAUER, *Chem.-Ztg.* 50, 553 [1926]). Jodometrische Bestimmung von Hydrochinon s. A. CASOLARI, *Gazz. Chim. Ital.* 39, I, 590 [1909]; W. M. GARDNER und H. H. HODGSON, *Journ. chem. Soc. London* 95, 1825 [1909]).

G. Cohn.

Hydrolyse. Wässerige Lösungen von Salzen schwacher Säuren mit starken Basen, z. B. Natriumcarbonat, reagieren alkalisch; umgekehrt reagieren Salze von starken Säuren und schwachen Basen, z. B. Ferrichlorid, sauer; Salze von schwachen Säuren mit schwachen Basen, z. B. Ferriacetat, zerfallen beim Kochen ihrer genügend verdünnten Lösung. Alle diese Erscheinungen umfaßt man mit dem Begriff Hydrolyse und erklärt sie auf Grund der Ionentheorie nach Art und Größe. Hydrolyse ist die Spaltung von Salzen in Base und Säure unter Aufnahme der Bestandteile des Wassers.

Es seien k_1, k_2 und k_3 die Dissoziationskonstanten des Wassers, der Base und der Säure, so ist die Konstante der hydrolytischen Dissoziation für das betreffende Salz: $k_4 = \frac{k_1}{k_2 \cdot k_3}$. Hierin ist k_1 z. B. für 25° $1{,}2 \cdot 10^{-7}$. Weil k_1 mit steigender Temperatur sehr rasch wächst, so nimmt die hydrolytische Spaltung beim Erwärmen ebenfalls stark zu. Die rechnerische Schwierigkeit, daß sich für starke Säuren und Basen eine Dissoziationskonstante nicht angeben läßt (weil das Verdünnungsgesetz bei ihnen nicht gilt, s. Affinitätskonstante), läßt sich überwinden, indem man in erster Annäherung diese Elektrolyte als vollständig gespalten ansieht; man gelangt dann für die hydrolytische Spaltung von Salzen schwacher Säuren mit starken Basen und umgekehrt zu der Beziehung: $\frac{\text{Base} \times \text{Säure}}{\text{Salz}} = \text{konstant}$.

Experimentell kann der Grad der hydrolytischen Spaltung eines Salzes gefunden werden, indem man die Konzentration der freien Wasserstoffionen oder Hydroxylionen, z. B. aus der Verseifungsgeschwindigkeit von hinzugesetztem Methylacetat, ermittelt. Auf diesem Wege fand SHIELDS (*Ztschr. physikal. Chem.* **12**, 167 [1893]) unter anderm für die 0,1 normalen Lösungen folgender Salze die hydrolytische Dissoziation bei 25°: Natriumcarbonat 3,17%, Natriumacetat 0,008%, Borax 0,5%.

K. Arndt.

Hydronfarbstoffe (*I. G.*) sind zwischen Schwefel- und Küpenfarbstoffen stehende Carbazolabkömmlinge (Bd. **III**, 89), deren Doppelnatur sich dadurch verrät, daß sie sowohl mit Natriumsulfid wie aus der Hydrosulfitküpe gefärbt werden können. Die Färbungen sind an Echtheit, vor allem Chlorechtheit, den Schwefelfarbstoffen bei weitem überlegen und stehen den in Wettbewerb tretenden Küpenfarbstoffen nicht nach.

1908 unterwarf L. HAAS das nach dem *D. R. P.* 227 323 gewonnene Kondensationsprodukt aus Carbazol und Nitrosophenol der üblichen Schwefelschmelze mit Alkalipolysulfiden und erhielt dabei ein licht- und chlorechtes Schwefelblau (*D. R. P.* 218 371) oder 2 Schwefelschwarz, das Indocarbon S und SF. Diese beiden Schwarz (*D. R. P.* 221 215) hatten nicht die Nachteile der sonstigen Schwefelschwarz, beim heißen Appretieren, Lagern und sauren Überfärben die Baumwolle brüchig zu machen. 1909 nahm HERZ die Schwefelschmelze des erwähnten Indophenols mit mehr Schwefel vor und erhielt so das Hydronblau G des Handels (*D. R. P.* 222 640 und 224 590). Infolge der höheren Schweflung nahm die Löslichkeit des Farbstoffs in Natriumsulfid ab; dafür gab er mit alkalischem Hydrosulfit eine gelbe Küpe, aus der sich Baumwolle in Ton und Echtheit des Indigos anfärben ließ. Durch die besonderen Versuchsbedingungen des *D. R. P.* 224 591, Verwendung eines Polysulfids von der Formel Na_2S_6 und mehrmaliges Digerieren des gebildeten Küpenfarbstoffs mit verdünnter Natriumsulfidlösung, erhielt HERZ den gereinigten Farbstoff, das Hydronblau R. Durch Ersatz des Carbazols durch seine N-Alkyl- und N-Arylabkömmlinge gelangte er z. B. zum Hydronblauschwarz G (*D. R. P.* 224 951). Das *D. R. P.* 235 364 schützt die Verwendung von Halogencarbazolen, das *D. R. P.* 238 857 diejenige von Carbazolcarbonsäuren und ihren Estern. Letztere sind nach *D. R. P.* 241 899 erhältlich.

Die Vorzüge der Hydronblau gegenüber dem Indigo sind: 1. einfachere Färbeweise, da sich selbst dunkle Töne mit einem Zug herstellen lassen; 2. größere Billigkeit wenigstens bei dunklen Tönen; 3. größere Reibechtheit, was besonders für das zu mangelnde Blauleinen von Wichtigkeit ist, indem wohl der Indigo, nicht aber das Hydronblau abgedrückt wird; 4. größere Waschechtheit. Das Färben von Hydronblau läßt sich noch durch teilweisen Ersatz des Hydrosulfits durch Natriumsulfid (Nachtragsheft 3312 von *Cassella*) oder vollständigen Ersatz durch Glucose verbilligen. Hydronblau ist auch auf Apparaten bedeutend einfacher als Indigo zu färben (E. JENTSCH, *Färb. Ztg.* **1915**, 202). Auch für den Druck von Kattun und Hemdenstoffen ist es geeignet.

Über Hydrongelb G s. Bd. **III**, 90. *Ristenpart.*

Hydroseph-Tabletten enthalten Chloramin (Bd. **I**, 192) zur Trinkwasserentkeimung. *Dohrn.*

Hydrosulfit. Unter Hydrosulfiten (Hyposulfiten) versteht man die Salze der hydroschwefligen Säure $H_2S_2O_4$, deren hervorragendster Vertreter das Natriumsalz $Na_2S_2O_4$ ist. Die Säure wurde lange Zeit als gemischtes Anhydrid $HO \cdot S \cdot O \cdot SO_2H$ der schwefligen Säure $HO \cdot SO \cdot OH$ und der Sulfoxylsäure $HO \cdot SOH$ aufgefaßt. Jetzt hält man sie für Disulfinsäure $HO_2S \cdot SO_2H$. Sie liefert nur neutrale Salze $Me^I_2 S_2O_4$. Starke Oxydationsmittel führen sie in Schwefelsäure, milde in Dithionsäure über. Läßt man auf die Salze Aldehyde oder Ketone einwirken, so findet eine Spaltung statt. Es entstehen Natriumbisulfit $NaSO_3H$ und Natriumsulfoxylat $NaSO_2H$,

die sich beide bei Anwendung von Formaldehyd mit diesem vereinigen, so daß ein Mischsalz von formaldehydschwefliger Säure (Oxymethansulfosäure) $HO \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$ und Formaldehydsulfoxylsäure (Oxymethansulfinsäure) $HO \cdot CH_2 \cdot SO_2Na$ resultiert. Die Oxymethansulfosäure ist einwertig: $HO \cdot CH_2 \cdot SO_3Me^I$, die Oxymethansulfinsäure ist zweiwertig: $HO \cdot CH_2 \cdot SO_2Me^I$ und $Me^IO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot Me^I$. Die Frage nach der Konstitution der Aldehydverbindungen der Hydrosulfite und Sulfoxylate hängt eng mit der der Aldehydverbindungen der Bisulfite zusammen. Sie ist noch keineswegs endgültig beantwortet.

Siehe über diese Konstitutionsfragen: H. SCHIFF, *A.* **210**, 131 [1881]; ERLENMEYER sen., EIBNER, *A.* **316**, 94 [1901]; F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien **1924**, 225, 242; *B.* **59**, 859 [1926]; F. RASCHIG und W. PRAHL, *B.* **59**, 2025 [1926]; **61**, 179 [1928]; *A.* **448**, 265 [1926]; M. BAZLEN, *B.* **60**, 1470 [1927]; A. BINZ, *Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **26**, 420 [1916]; *B.* **50**, 1274 [1917]; R. G. DURRANT, *Journ. chem. Soc. London* **1927**, 140; A. DUBOSC, Rev. Prod. Chim. **23**, 370 [1920].

Zur Konstitution der Formaldehydsulfoxylate s. H. BUCHERER und A. SCHWALBE, *Ztschr. angew. Chem.* **17**, 1450 [1904]; *B.* **39**, 2814 [1906]; L. BAUMANN, G THESMAR und J FROSSARD, *Bull. So. ind. Mulhouse* **74**, 348 [1905]; M. PRUD'HOMME, *Bull. Soc. chim. France* [3] **33**, 129 [1905]; A. BERNTHSEN, *B.* **38**, 1048 [1905]; M. BAZLEN, *B.* **38**, 1057 [1905]; K. REINKING, E. DEHNEL und H. LABHARDT, *B.* **38**, 1069 [1905].

Geschichtliches. CHR. FR. SCHÖNBEIN entdeckte 1852 das Hydrosulfit (Verh. der Basler Naturf. Ges. 17. Nov. und 19. Dez. 1852; Sitzungsb. d. K. Akad. d. W., Wien **11**, 464 [1853]; *Journ. prakt. Chem.* **61**, 193 [1854]). Er erkannte, daß die hydroschweflige Säure eine neue Reduktionsstufe des Schwefels darstellt, die sich scharf von der schwefligen Säure und der Thioschwefelsäure unterscheidet. Die wichtigsten Darstellungsverfahren durch Reduktion von Bisulfiten und Eigenschaften der Hydrosulfite waren ihm schon bekannt. P. SCHÜTZENBERGER stellte das Natriumsalz (in unreiner Form) dar (*Compt. rend. Acad. Sciences* **69**, 196 [1869]; *Ann. Chim.* [4] **20**, 351 [1870]). Von ihm stammt auch der Name Hydrosulfit sowie seine Einführung in die quantitative Analyse, in die Färberei und Druckerei. Aber erst A. BERNTHSEN gab dem Natriumsalz, das er rein isolierte, die richtige Formel (*A.* **208**, 142 [1881]; derselbe und M. BAZLEN, *B.* **33**, 126 [1900]; **38**, 1048 [1905]) Eine wesentliche Verbesserung des SCHÜTZENBERGERschen Darstellungsverfahrens bedeutete das *D. R. P.* 84507 von J. GROSSMANN, der durch Zufügung von Mineralsäure zu einem Gemisch von Zink und Bisulfit eine fast quantitative Reduktion des letzteren zu Hydrosulfit erzielte. L. DESCAMPS stellte 1902 (*F. P.* 320227 [1902]) beständiges Calciumhydrosulfit her. Die Auffindung von Kondensationsprodukten des Hydrosulfits mit Aldehyden und Ketonen (CH. SCHWARTZ, L. BAUMANN, K. SÜNDER, G. THESMAR, *Bull. Soc. ind. Mulhouse* **73**, 183 [1903]) führte zur Aufhellung der Konstitution des Hydrosulfits, zur Entdeckung der Sulfoxylsäure und zu äußerst wichtigen praktischen Nutzanwendungen in Färberei und Zeugdruck (L. BAUMANN, G. THESMAR J. FROSSARD, Rev. d. matières col. 8, 353 [1904]; K. REINKING, E. DEHNEL, H. LABHARDT, *B.* **38**, 1069 [1905]). Ausführliche Darlegungen über die Geschichte der Hydrosulfite findet man bei A. DUBOSC (Rev. Prod. Chim. **23**, 303 [1920]) und E. GEAY (*Rev. Chim. ind.* **34**, 5 [1925]).

Eigenschaften. Natriumhydrosulfit ist als Hydrat, $Na_2S_2O_4 + 2H_2O$, und als wasserfreies Salz bekannt. Ersteres bildet dünne, glasglänzende Prismen, löslich zu etwa 22% (wasserfrei berechnet) in Wasser, die sich nur im trockenen Zustande und unter gutem Verschluß monatelang unverändert halten, sonst aber sehr zersetzlich sind. Das wasserfreie Salz ist ein staubfeines Pulver, in Wasser beträchtlich leichter löslich als das Hydrat, an trockener Luft in hohem Grade beständig. In wässeriger Lösung zerfällt Hydrosulfit, namentlich rasch beim Erwärmen und bei Gegenwart von Mineralsäuren, in Natriumsulfit und Natriumthiosulfat: $2Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_5$. Dimethylsulfat gibt mit Natriumhydrosulfit methylthioschwefelsaures Natrium (A. BINZ, *B.* **37**, 3549 [1904]). Bei Einwirkung von Luft auf die wässerige Lösung des Salzes entstehen Natriumbisulfit und Natriumbisulfat, wobei die Oxydation zum größten Teil nach der Gleichung $Na_2S_2O_4 + O_2 + H_2O = NaHSO_3 + NaHSO_4$, zum kleineren Teil nach der Gleichung $Na_2S_2O_4 + O + H_2O = 2NaHSO_3$ verläuft. Intermediär dürfte Wasserstoffsuperoxyd auftreten. Charakteristisch für die Hydrosulfite ist deshalb ihr außerordentlich starkes Reduktionsvermögen für Farbstoffe, Nitro- und Nitrosoverbindungen. Hydrosulfite reduzieren Platin- und Goldchlorid zu Metall, Kupfersulfat zu Kupferhydrür und kolloidalem Kupfer. Aus sehr verdünnten Lösungen von Silber-, Quecksilber-, Antimon- und Wismutsalzen erhält man Metallhydrosole.

Von den Verbindungen des Hydrosulfits mit Aldehyden und Ketonen ist die wichtigste die mit Formaldehyd, das Formaldehydnatriumhydrosulfit. $Na_2S_2O_4 \cdot 2CH_2O + 4(?)H_2O$, ein weißes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Es ist

eine lose chemische Verbindung(?) äquimolekularer Mengen von Formaldehydbisulfit und Formaldehydsulfoxylat, die schon bei der fraktionierten Krystallisation in ihre Komponenten zerfällt. Demgemäß zeigt es die Reaktionen der letzteren. Indigolösung reduziert es zum Unterschied vom Hydrosulfit selbst erst in der Wärme. Acetonzinkhydrosulfit $ZnS_2O_4 \cdot (CH_3)_2CO$. Blättchen.

Das technisch außerordentlich wertvolle Natriumformaldehydsulfoxylat, $NaSO_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, krystallisiert mit $2\,H_2O$ in Tafeln (vgl. A. OSANN, *B.* **38**, 2290 [1905]), die sich in etwa der doppelten Menge kalten Wassers, aber auch in verdünntem Alkohol lösen. *Schmelzp.* 63–64°. Sie verlieren bei 120° ihr Krystallwasser und zersetzen sich bei höherer Temperatur. Die wässerige Lösung reagiert neutral und ist gegen Säuren sehr empfindlich. Gelinde Oxydationsmittel führen die Verbindung in Formaldehydbisulfit über, starke liefern Schwefelsäure. Mit Bisulfit verbindet sie sich wieder zu Formaldehydhydrosulfit. Sie ist ein energisches Reduktionsmittel, das aber, weil relativ beständig, erst in der Wärme wirkt.

Das Calciumsulfoxylat, $CaCH_2O_3S$ (M. BAZLEN, *B.* **38**, 1065 [1905]), ist amorph, das Monocalciumsalz krystallinisch (M. BAZLEN, WOHLFAHRT, *A. P.* 793 559). Das saure Zinksalz, $Zn(CH_3O_3S)_2$, ist ein krystallinisches Pulver (*BASF, D. R. P.* 168 729). 100 Tl. Wasser lösen bei 20° etwa 70 Tl. Krystallisiert auch mit 3 und 4 *Mol.* Wasser. Ferner ist noch ein schwer lösliches Zinksalz, $ZnCH_2O_3S$, bekannt, das mit 1 und 3 *Mol.* Wasser krystallisiert (M. BAZLEN, *B.* **42**, 4637 [1909]; W. BECKER, *B.* **43**, 856 [1910]).

Die Verbindungen des Natriumsulfoxylats mit Acetaldehyd, Aceton und Benzaldehyd haben geringes technisches Interesse.

Darstellung. Natriumhydrosulfit kann durch elektrolytische Reduktion von Natriumbisulfit gewonnen werden (A. R. FRANK, *D. R. P.* 129 861; *Ztschr. Elektrochem.* **10**, 450 [1904]; H. CHAUMAT, *D. R. P.* 221 614; K. ELBS und K. BECKER, *Ztschr. Elektrochem.* **10**, 361 [1904]; *BASF, D. R. P.* 276 058, 276 059; 370 722 [1921]; *Agfa, D. R. P.* 342 796 [1920]; K. JELLINEK, *Ztschr. physikal. Chem.* **93**, 325 [1919]). Doch ist dieses Verfahren nicht in Betrieb, weil anscheinend die erzielten Lösungen nicht konzentriert genug sind. Natriumhydrosulfit wird in der Praxis durch Reduktion von Bisulfit mit Zink hergestellt. Das Verdienst, geeignete Fabrikationsverfahren ersonnen zu haben, kommt der *BASF* zu. Man stellt zunächst eine wässerige Lösung des Hydrosulfits her, aus der man es dann als Hydrat bzw. als anhydrisches Salz isoliert. Das letztere möglichst direkt und schnell zu erhalten, ist von größtem Wert und bildet die Hauptschwierigkeit der Fabrikation. Sowohl das Hydrat wie die Lösungen sind nur eine eng begrenzte Zeit beständig. Man kann die Haltbarkeit der Lösungen durch Zusatz von Alkalisulfit erhöhen (*Verein, D. R. P.* 453 409 [1924]).

Die Reduktion des Natriumbisulfits geht je nach den Versuchsbedingungen nach einer der folgenden Gleichungen vor sich: $Zn + 4\,NaHSO_3 = ZnSO_3 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O$; $Zn + H_2SO_3 + 2\,NaHSO_3 = ZnSO_3 + Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O$. Am zweckmäßigsten arbeitet man nach der letzten Gleichung, weil man dann relativ *konz.* Lösungen erhält. Man verdünnt z. B. 145 Tl. (2 *Mol.*) Natronlauge mit 200 *Vol.-Tl.* Wasser, mischt 46 Tl. Zinkstaub hinzu und leitet 96 Tl. schweflige Säure (3 *Mol.*) ein. Die Operation wird in Holzbottichen mit gut schließenden Deckeln, u. zw. in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd, vorgenommen. Es wird stetig gerührt und gut gekühlt, so daß die Temperatur 30–40° nicht überschreitet. Nach Beendigung der Reduktion fügt man Kalkmilch (aus 40 Tl. *CaO* und 120 Tl. Wasser) hinzu. Durch diese wird einerseits das gesamte Zink und alles Schwefeldioxyd ausgefällt ($ZnSO_3 + CaO = ZnO + CaSO_3$), wobei keine nennenswerte Menge Kalk in Lösung bleibt, andererseits auch erreicht, daß unlösliche Doppelsalze des Natriumhydrosulfits mit Zinksulfit, sowie des Zinkhydrosulfits mit Natriumsulfit zersetzt werden und ihr Hydrosulfit an die Lösung abgeben:

$$\underbrace{ZnSO_3 \cdot Na_2S_2O_4}_{\text{unlöslich}} + CaO = \underbrace{CaSO_3 + ZnO}_{\text{unlöslich}} + Na_2S_2O_4; \quad \underbrace{ZnS_2O_4 \cdot Na_2SO_3}_{\text{unlöslich}} + CaO = \underbrace{CaSO_3 + ZnO}_{\text{unlöslich}} + Na_2S_2O_4$$

Man erhält eine etwa 20%ige Hydrosulfitlösung. Die Ausbeute dürfte etwa 80%, auf das Zink als wertvollsten Bestandteil berechnet, betragen (*BASF, D. R. P.* 119 676, 204 063).

Geht man von technischer, 38–40° *Bé* starker Bisulfitlösung aus, so verwendet man auf 100 *l* 13 *kg* Zinkstaub, die man mit 7 *l* Wasser anteigt. Man kühlt durch Zusatz von Eis oder kaltem Wasser, so daß man nach beendeter Operation etwa 190 *l* Mischung erhält. Zum Ausfällen braucht man 60 *l* 20%ige Kalkmilch. Die Ausbeute beträgt etwa 190 *l* Hydrosulfitlösung von 16½–17° *Bé.* Bei der Weiterverarbeitung der Lösung muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß sie stets alkalisch bleibt, will man nicht wesentliche Verluste durch Zersetzung erleiden.

Da bei diesem Verfahren stets ein Teil der schwefligen Säure als Sulfit verlorengeht, liegt es nahe, aus Zink und schwefliger Säure Zinkhydrosulfit herzustellen ($2\,SO_2 + Zn = ZnS_2O_4$) und dieses mit Natronlauge oder Soda zu zersetzen (A. NABL, *Monatsh. Chem.* **10**, 179 [1889]). Dieses Verfahren ist tatsächlich sehr ökonomisch (L. DESCAMPS, *F. P.* 459 144 [1912]). Der Zinkstaub muß bester Qualität sein (93%ig). 65 *kg* werden mit 500 *kg* Wasser angerührt und unter stetem Rühren 125–130 *kg* Schwefeldioxyd eingeleitet, während man durch Kühlung dafür sorgt, daß die Innentemperatur 30° nicht überschreitet. Ein Überschuß von Schwefeldioxyd soll vermieden werden, weil sich sonst die sehr zersetzliche freie hydroschweflige Säure bildet, erkennbar an einer charakteristischen Braunfärbung des Reaktionsgemisches. Man pumpt schließlich die Flüssigkeit in ein mit Blei ausgekleidetes Reservoir, wo man die nötige Menge SOLVAY-Soda, etwa 105–110 *kg*, gelöst in 300 *l* Wasser, zugibt. Das ausgefallene Zinkcarbonat wird abgesaugt. Die ersten Waschwässer werden mit der Hauptmenge der Flüssigkeit vereinigt. Die schwach alkalisch reagierende Lösung, etwa 1000–1100 *l*, enthält etwa 150 *kg* Natriumhydrosulfit (L. A. PRATT, *Chem. metallurg. Engin.* **31**, 11 [1924]; E. GEAY, *Rev. Chim. ind.* **34**, 8 [1925]).

Aus der Flüssigkeit kann das Natriumhydrosulfit z. B. nach dem Verfahren der *BASF* (*D. R. P.* 112 483) durch Zusatz von Kochsalz bei 50–60° ausgesalzen werden. Nimmt man diese Operation bei etwas erhöhter Temperatur, 50–70°, vor und erwärmt längere Zeit, so scheidet sich entweder direkt oder über das Hydrat das wasserfreie Salz als schweres, glänzendes, hartes, sehr beständiges Krystallpulver (nahezu 100%ig) in einer Ausbeute von etwa 60% aus. Doch ist es zweckmäßig, die Temperatur von 60° nicht zu überschreiten (*BASF, D. R. P.* 171 991). Auf etwa 2000 *Vol.-Tl.konz.* Hydrosulfitlösung muß man etwa 510 Tl. Kochsalz verwenden. Das abgeschiedene Hydrosulfit wird am besten mit denaturiertem Spiritus angerührt und dann abgenutscht. Nach Entfernung des Spiritus wiederholt man diese Operation (*F. P.* 341 718). Aus dem zersetzlichen Hydrat kann man ev. das beständige wasserfreie Salz durch mehrstündiges Erwärmen mit Alkohol auf 65–70° (*BASF, D. R. P.* 160 529) oder durch rasches Erhitzen auf höhere Temperatur (über 100°) erhalten (*BASF, D. R. P.* 200 291) oder durch Erwärmen im Vakuum in Gegenwart von Ammoniak (*BASF, D. R. P.* 200 291 [1906]; 207 593, 207 760 [1907]). Bei dem Trocknen des Hydrosulfits im Vakuum soll die Temperatur von 90° nicht überschritten werden. Vor Abstellung des Vakuums muß die Temperatur auf 40° herabgedrückt werden. Der Reingehalt des Produktes kann bis 98% betragen.

Statt die Lösung mit Kochsalz zu fällen, kann man sie auch im Vakuum im inerten Gasstrom eindampfen, wodurch man die Ausbeute etwas verbessert (*M. L. B., D. R. P.* 191 594 [1906]; *Flörsheim* 223 260 [1908]; s. auch *Griesheim, D. R. P.* 267 872, 280 555 [1913]).

Zwei weitere Verfahren zur Darstellung von Hydrosulfit verdienen noch eine Besprechung. Das eine beruht auf der Reduktion von Sulfiten mit Ameisensäure oder Formiaten (KINZLBERGER & Co., Prag, *F. P.* 422 241 [1910]; 469 060 [1913]; *D. R. P.* 343 791 [1914]; s. auch S. KAPF, *D. R. P.* 175 582; PORTHEIM, *A. P.* 1 063 705 [1912]). Man löst 68 *kg* Natriumformiat und 51,5 *kg* 91%ige Ameisensäure in 1950 *l* 84%igem Alkohol, gibt 160 *kg* 98%iges Natriumpyrosulfit hinzu und erhitzt $3^1/_2$ h auf 70°. Man erhält direkt wasserfreies, stabiles Natriumhydrosulfit, das man nach dem Erkalten absaugt, mit Alkohol wäscht und im Vakuum trocknet. Das Verfahren vermeidet also die Verwendung von Zink. Das Endprodukt ist sehr rein und deshalb zur Verarbeitung auf Heilmittel besonders geeignet. Da Ameisensäure sehr billig ist, ist das Verfahren mit den oben angeführten durchaus konkurrenzfähig. Es wird auch im großen ausgeführt.

Das zweite Verfahren beruht auf der Reduktion der Sulfite mit Natriumamalgam. Die Schwierigkeit bei dem Verfahren liegt darin, daß bei der Reduktion auch Thiosulfat und aus diesem weiterhin Polythionsäuren entstehen können. In einer Zelle wird Natronlauge an Nickelanoden und Quecksilberkathoden elektrolysiert. Das Amalgam verläßt durch einen Siphon die Zelle und läuft in ein Gefäß, in dem es bei Luftabschluß mit Bisulfit unter Kühlung verrührt wird. Das regenerierte Quecksilber wird durch einen Siphon zur Pumpe gebracht, die es wieder in die Zelle zurückführt. In das Bisulfitgefäß wird Schwefeldioxyd eingeleitet, dessen Menge im Verhältnis zu der in der Amalgamzelle eingeführten Ampèrezahl steht. Die Apparatur ist also einfach; ein Diaphragma ist nicht erforderlich. Doch sind besondere Maßregeln erforderlich, um die Bildung von Thiosulfat u. s. w. einzuschränken, ein Umstand, der auch wohl verhindert hat, das Verfahren bis jetzt industriell auszubeuten (E. GRANDMOUGIN, *Bull. Soc. ind. Mulhouse* **76**, 351 [1906]; *I. G., D. R. P.* 427 657 [1921]; 440 043 [1925]; *Bayer, E. P.* 176 344 [1922]; 247 523 [1925]; 247 524 [1925]; *F. P.* 546 771 [1922]; 604 822 [1925]; 604 823 [1925]; *Ö. P.* 92347 [1921]; *I. G., Ö. P.* 104 397 [1925]).

Weitere Patente, die Darstellung des Hydrosulfits betreffend, sind: J. GROSSMANN, *D. R. P.* 84507; H. SCHULZE, *D. R. P.* 237 449, 241 991; *BASF, D. R. P.* 133 040, 138 093, 138 315, 144 632, 162 912, 171 362, 171 363, 172 929, 188 139, 189 088, 220 718, 226 220, 237 164, 237 165; *M. L. B., D. R. P.* 144 281, 191 594; *Heyden, D. R. P.* 213 586, 304 107 [1914]; *Ciba, D. R. P.* 227 779; *Flörsheim, D. R. P.* 223 260; KINZLBERGER & Co., Prag, *D. R. P.* 280 181.

Reduktion mit Titansesquioxyd: P. SPENCE & SONS LTD. und E. KNECHT, *D. R. P.* 141 452. Darstellung von Hydrosulfit aus Natrium und SO_2 ($2\,SO_2 + 2\,Na = Na_2S_2O_4$): *BASF, D. R. P.* 148 125; *F. P.* 336 942 [1904]; vgl. A. DUBOSC, Rev. Prod. Chim. **23**, 596 [1920]. Darstellung aus Metallhydrüren und SO_2: H. MOISSAN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **135**, 647 [1902]. Darstellung aus Calciumsilicid und sonstigen Siliciumverbindungen: *I. G., D. R. P.* 436 997 [1924]; H. KAUTSKY und A. PFANNENSTIEL, *D. R. P.* 444 063 [1924]. Darstellung durch Umsetzung von Formaldehyd-Natriumsulfoxylat mit Bisulfit: *BASF, D. R. P.* 235 835; M. BAZLEN, *B.* **38**, 1065 [1905]; H. MIROCOURT und ROSENHECK & LOUP, *A. P.* 990 457 [1910].

Calciumhydrosulfit (vgl. Bd. III, 43). Man fällt z. B. eine 16%ige Natriumhydrosulfitlösung mit einer 30° *Bé* starken Calciumchloridlösung, wäscht das Calciumsalz mit Alkohol und trocknet es im Vakuum bei 30–40° (*BASF, D. R. P.* 171 991, 217 038). Oder man setzt eine aus Zink und schwefliger Säure gewonnene Zinkhydrosulfitlösung mit Calciumchlorid um. Oder man behandelt

eine 30%ige Paste von 90 *kg* Calciumsulfit, enthaltend 7 *kg* SO_2, mit 5 *kg* Zinkstaub und gibt dann im Laufe von 2h 24 *kg* Schwefelsäure (*D* 1,225) hinzu, rührt 3/4h bei 35° und gibt zum Filtrat, das jetzt ein lösliches Calciumhydrosulfitsalz enthält, eine Kalkpaste, enthaltend 1,5 *kg* *CaO*, bis eine filtrierte Probe *D* 1,01 zeigt. Auf dem Filter hinterbleibt normales Calciumhydrosulfit (A. DUBOSC, Rev. Prod. chim. 23, 661 [1920]).

Magnesiumhydrosulfit (SCHULZE, *D. R. P.* 237 449, 241 991) wird aus Magnesiumbisulfit mit schwefliger Säure und Zinkstaub gewonnen.

Zinkhydrosulfit. Die Darstellung einer Lösung wurde schon beim Natriumhydrosulfit beschrieben. Festes, leicht lösliches Zinksalz, schon von A. NABL (*Monatsh. Chem.* 20, 679 [1899]) erhalten, wird zweckmäßig auf folgende Weise dargestellt (*BASF, D. R. P.* 218 192; *F. P.* 374 673): Man suspendiert 270 Tl. Zinkstaub in 750 Tl. 90%igem Alkohol und 250 Tl. Wasser und leitet in der Wärme 470 Tl. Schwefeldioxyd ein. Beim Erkalten fällt das Salz aus. Auch die Darstellung aus Zinkstaub und schwefliger Säure bei Gegenwart von wenig Wasser ist recht gut (vgl. LANDSHOFF & MEYER, *D. R. P.* 184 564). Am besten läßt man flüssiges Schwefeldioxyd zu der Mischung von Zinkstaub und Wasser fließen, um Höchstausbeute an reinem Salz zu erzielen (DESCAMPS). Das Verfahren wird z. B. in Frankreich ausgeführt (A. DUBOSC, Rev. Prod. chim. 23, 593 [1920]). Weniger zweckmäßig scheinen die Verfahren zu sein, die schwerlösliches Zinkhydrosulfit liefern, ausgehend von Natriumbisulfit (*M. L. B., D. R. P.* 130 403, 137 494; *F. P.* 336 942 [1902]). Man behandelt 385 Tl. 40%ige Natriumbisulfitlösung mit 45 Tl. Zinkstaub und versetzt mit 257 Tl. 12%iger schwefliger Säure. Der Niederschlag wird mit Alkohol oder Aceton gewaschen.

Zinknatriumhydrosulfit entsteht aus 40 Tl. Zinkhydrosulfit, 400 Tl. Wasser und 50 Tl. 25%iger Natronlauge oder durch Mischung äquimolekularer Mengen von Zinkhydrosulfit und Natriumhydrosulfit.

Die Verbindungen der Hydrosulfite mit Aldehyden erhält man nach 2 gleichwertigen, prinzipiell verschiedenen Verfahren. Entweder verbindet man Hydrosulfit mit Aldehyden, oder man reduziert Aldehydbisulfitverbindungen mit Zinkstaub.

So entsteht Formaldehydnatriumhydrosulfit durch Vermischen von 690 Tl. Natriumhydrosulfit mit 310 Tl. 40%iger Formaldehydlösung. Oder man gibt zu 1000 *l* 15%iger Natriumhydrosulfitlösung 125—130 *kg* 40%ige Formaldehydlösung. Es resultiert eine etwa 20%ige Formaldehydnatriumhydrosulfitlösung, die man nur im Vakuum zu verdampfen braucht. Man erhält 250 *kg* Salz (*M. L. B., D. R. P.* 165 280; vgl. H. BUCHERER und A. SCHWALBE, *Ztschr. angew. Chem.* 17, 1449 [1904]; L. BAUMANN, G. THESMAR und J. FROSSARD, *Bull. Soc. ind. Mulhouse* 74, 348 [1905]; M. BAZLEN, *B.* 38, 1065 [1905]). Oder man reduziert 580 Tl. Formaldehydbisulfit (aus 38° *Bé* starker Bisulfitlösung und 40%iger Formaldehydlösung) mit 50 Tl. Zinkstaub und 75 Tl. Schwefelsäure (*M. L. B., D. R. P.* 165 280).

Formaldehydcalciumhydrosulfit. Aus 80 Tl. Calciumhydrosulfit und 20 Tl. 40%iger Formaldehydlösung. Die stabile Verbindung kann bei 100° getrocknet werden.

Acetonzinkhydrosulfit. Man suspendiert 70 Tl. Zinkstaub in 200 Tl. Wasser und 70 Tl. Aceton, kühlt auf 10° ab und leitet 120 Tl. Schwefeldioxyd ein (A. DUBOSC, Rev. Prod. chim. 24, 11 [1921]).

Formaldehydnatriumsulfoxylat kann nach sehr verschiedenen Methoden dargestellt werden, so z. B. durch Reduktion von Formaldehydbisulfit oder -hydrosulfit mit Zinkstaub.

Man versetzt 100 *kg* 38%ige Bisulfitlösung mit 18 *kg* 40%iger Formaldehydlösung. Dazu kommen 35 *kg* Zinkstaub, angerührt mit 35 *kg* Wasser. Man rührt energisch bei Ausschluß von Luft 4h bei 75° (nach dieser Zeit muß 1 cm^3 der Lösung 30 cm^3 Indigolösung à 10 *g* pro *l* reduzieren, was einem Gehalt von 120 *g* $NaHSO_2$ in 1 *l* = 200 *g* Formaldehydsulfoxylat entspricht). Dann wird vom Zinkschlamm abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingedampft (*BASF, D. R. P.* 165 807, 202 242, 222 195, 256 460; *BASF* und *M. L. B., D. R. P.* 224 863; *Griesheim, D. R. P.* 276 984; N. BACH-NIKOLAJEWA, *Chem. Ztrlbl.* 1927, II, 1014; vgl. K. REINKING, E. DEHNEL und H. LABHARDT, *B.* 38, 1072, 1077 [1905]). Die Reduktion von Formaldehydnatriumbisulfit kann auch mit molekularem Wasserstoff in Gegenwart eines hochaktiven Nickelkatalysators unter hohem Druck mit bester Ausbeute durchgeführt werden (*I. G., F. P.* 641 509 [1927]). Man kann weiter Formaldehydnatriumhydrosulfit durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser, verdünntem Alkohol oder Methylalkohol in Formaldehydnatriumbisulfit und Formaldehydnatriumsulfoxylat zerlegen (*Bayer, D. R. P.* 168 729; L. BAUMANN, G. THESMAR und J. FROSSARD, *Bull. Soc. ind. Mulhouse* 74, 348 [1905]) oder ein Gemisch von Hydrosulfit und Formaldehyd mit Ätznatron behandeln ($Na_2S_2O_4 + CH_2O + NaOH = NaHSO_2 \cdot CH_2O + Na_2SO_3$) (*BASF, D. R. P.* 180 529; M. BAZLEN, *B.* 38, 1064 [1905]; CH. SUNDER und CH. FROSSARELLI, *Bull. Soc. ind. Mulhouse* 91, 171 [1925]). Ein gutes Verfahren besteht darin, Formaldehydzinkhydrosulfit aus schwefliger Säure mit Zinkstaub in Wasser darzustellen, die Lösung erneut mit Zinkstaub zu behandeln und das Formaldehydzinksulfoxat mit Soda umzusetzen (DOFFA, *F. P.* 506 175). Man versetzt z. B. 45 *kg* Zinkstaub, in 300 *l* Wasser suspendiert, mit 100 *kg* flüssigem Schwefeldioxyd, gibt 155 *kg* 40%ige Formaldehydlösung hinzu und erwärmt auf 80°. Dann versetzt man mit 4 *kg* mit Wasser angerührtem Zinkstaub, bis 1 cm^3 der Lösung 3 cm^3 $n/_{10}$-Jodlösung entfärbt. Man gibt 80 *kg* Soda, gelöst in möglichst wenig Wasser, hinzu, filtriert und dampft im Vakuum ein. Ausbeute 215—230 *kg* (E. GEAY, *Rev. Chim. ind.* 34, 85 [1925]).

Formaldehydzinksulfoxylate s. ferner: *BASF* und *M. L. B., D. R. P.* 224 863; *BASF, D. R. P.* 194 052, 214 041, 248 253; *M. L. B., D. R. P.* 172 217, 187 494; *Heyden, D. R. P.* 199 618, 202 825, 202 826.

Formaldehydcalciumsulfoxylat: *I. G., E. P.* 281 134 [1927]; *F. P.* 643 042 [1927].

Acetonzinksulfoxylat: A. DUBOSC, Rev. Prod. chim. 24, 11 [1921].

Handelsprodukte. Die *I. G.* bringt z. Z. folgende Hydrosulfite und Abkömmlinge in den Handel:

Hydrosulfit *konz.* Pulver, krystallwasserfreies Natriumhydrosulfit, $Na_2S_2O_4$, zum Reduzieren von Küpenfarben. — Blankit, Natriumhydrosulfit für Bleichzwecke in einer auch den Nahrungsmittelgesetzen entsprechenden Reinheit. — Blankit I, Natriumhydrosulfit für Bleichzwecke. — Burmol, Natriumhydrosulfit zum Entfernen von Flecken, zum Abziehen von gefärbten Stoffen, zum Bleichen u. s. w. — Rongalit C, Natriumformaldehydsulfoxylat, zum Ätzen und Drucken. — Rongalit CL, Mischung von Rongalit C und Leukotrop W. — Rongalit CL extra, Mischung von Rongalit C und Leukotrop W. — Rongalit CW, Mischung von Rongalit C und Zinkweiß. — Dekrolin, Zinkformaldehydsulfoxylat $Zn\langle{}^{O}_{SO_2}\rangle CH_2$. — Dekrolin AZA, Zinkacetaldehydsulfoxylat $Zn\langle{}^{O}_{SO_2}\rangle CH\cdot CH_3$. — Dekrolin löslich, *konz.*, Zinkformaldehydsulfoxylat $Zn\,(SO_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$. Alle 3 Dekroline zum Abziehen von Farbstoffen.

Die *Ciba* liefert: Hydrosulfit *konz.* Pulver, Natriumhydrosulfit. — Hydrosulfit BL, Natriumhydrosulfit rein. — Hydrosulfit BZ, BZ wasserlöslich, Zinkformaldehydhydrosulfit. — Hydrosulfit R *konz.*, Natriumformaldehydsulfoxylat. — Hydrosulfit RWS, Natriumformaldehydsulfoxylat mit Zinkoxyd und Lithopone.

Über die früheren Handelsprodukte findet man ausführliche Angaben in dem Buche von JELLINEK (s. Literatur) und bei A. DUBOSC, Rev. Prod. Chim. **23**, 303 [1920]; s. ferner Bd. **II**, 486.

Verwendung. Die Hydrosulfitpräparate finden ihrer Reduktionskraft wegen ausgedehnteste Verwendung in der Färberei (Bd. **V**, 3), Druckerei (Bd. **III**, 773) und Bleicherei (Bd. **II**, 478).

In der Bleicherei (Bd. **II**, 486, 489) braucht man Hydrosulfitpräparate (Blankit, Burmol, Dekrolin) zum Bleichen von Textilfasern aller Art, so von Wolle, Baumwolle, Seide, Jute, Roßhaar, Cocosfaser, Holz, Bast, Papiergarn, Stroh. In der Reinigerei entfernt man mit Hydrosulfit Flecke, auch Rostflecke, benutzt es auch zum Reinigen verfärbter Wäsche (O. ZÄCH, *Schw. P.* 108 919 [1924]). Reinigen von Füllfederhaltern: R. DITMAR, *Chem.-Ztg.* **52**, 123 [1928]. Auch Öle, Seifen (K. BRAUN, *Seifensieder-Ztg.* **51**, 804 [1924]), Glycerin (*D. R. P.* 224 394 [1909]), Gallenextrakte, Blutalbumin (*E. P.* 10 277 [1905]), Leim und Gelatine werden mit Hydrosulfitpräparaten entfärbt. In der Konservenindustrie bleicht man Äpfel mittels Hydrosulfits. Größere Anwendung findet es zum Entfärben von Zuckersäften (A. HERZFELD, Ztschr. Ver. d. Rübenzuckerind. **1906**, 629; **1907**, 1088; s. A. R. DUTILLOY, *F. P.* 595 714 [1924]; ANONYMUS, *Chim. et Ind.* **17**, 647 Sondernummer [1927]; J. ZAMARON, Bull. Assoc. Chimist. Sucr. Dist. **44**, 426 [1927]; R. MESTRE, ebenda **44**, 320 [1927]; **45**, 103 [1928]; M. LEMIRE, ebenda **46**, 33, 68 [1929]). Über die noch nicht genügend erprobte Verwendung der Hydrosulfite in der Photographie als Entwickler und die anscheinend recht gute Brauchbarkeit zum Tonen in manchen Fällen s. F. BÜRGI, *Helv. chim. Acta* **10**, 782 [1927]; Photograph. Korrespondenz **64**, 16 [1928].

Auf der Reduktionskraft der Hydrosulfite beruht weiter ihre Verwendung zur Herstellung mancher Verbindungen, so des Kupferoxyduls (L. MOSER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **64**, 208 [1909]), die hydrierende Spaltung organischer Farbstoffe, die ja auch im Ätzdruck verwendet wird, u. a. m. Nitrobenzol wird in Eisessiglösung mit Hydrosulfit in Acetanilid und Sulfanilsäure übergeführt (H. BUCHERER, *D. R. P.* 423 029 [1922]). Die Darstellung von Phenylhydrazinen aus Diazoniumverbindungen gelingt mittels Hydrosulfits zum Teil besser als nach den älteren Verfahren (L. THOMSON, Journ. Soc. Dyers Colourists **37** [1921]; *Chem. News* **122**, 40 [1921]).

Zur Herstellung therapeutisch wertvoller Verbindungen hat das Formaldehydsulfoxylat besonders in der Salvarsangruppe gedient, so zur Darstellung des Neosalvarsans und Neosilbersalvarsans (Bd. I, 606, 608). Über Darstellung von Komplexverbindungen des Neosalvarsans mit Formaldehydsulfoxylat s. A. BINZ, *D. R. P.* 414 192 [1923]. Kondensationsprodukte aus Formaldehydsulfoxylat mit Bismethylaminodioxyarsenobenzol: *M. L. B.*, *D. R. P.* 423 036 [1923], mit Aminoxyarylarsinsäuren: *I. G.*, *D. R. P.* 459 362 [1925]). Auch 4-Amino-2-mercaptobenzol-1-carbonsäure hat man mit Formaldehydsulfoxylat kondensiert, um dann die Silberverbindung des Natriumsalzes, $C_6H_3(CO_2Na)(SAg)(NH \cdot CH_2 \cdot SO_2Na)$, herzustellen (*Schering*, *D. R. P.* 415 626 [1924]; *A. P.* 1 527 951 [1924]).

Die Verwendung der Hydrosulfite in der übrigen organischen Chemie zur Herstellung von Derivaten ist gering. Umsetzung von Halogenbenzanthronen mit Hydrosulfiten und Sulfoxylaten s. *I. G.*, *D. R. P.* 444 123 [1925]; *E. P.* 255 731 [1926]; *F. P.* 31309 (Zus. zu *F. P.* 607 711) [1925].

Verwendung von Hydrosulfit zum Abfangen des bei der Glyceringärung gebildeten Aldehyds: E. ZERNER, *B.* **53**, 325 [1920].

In der analytischen Chemie kann man Hydrosulfit zur maßanalytischen Bestimmung von Kupfer und Eisen, unter Umständen auch vorteilhaft zur Trennung von Nickel und Kupfer brauchen (O. BRUNCK, *A.* **327**, 240 [1903]; **336**, 281 [1904]; E. GRANDMOUGIN und E. HAVAS, *Chem.-Ztg.* **36**, 1167 [1912]), ferner zur Bestimmung von in Wasser gelöstem Sauerstoff, in der Gasanalyse zur Absorption von Sauerstoff (GRANDMOUGIN) u. s. w. Die titrimetrische Bestimmung von Indigo mit Natriumhydrosulfit ist prinzipiell einwandfrei, praktisch ungenau (S. M. JONES und W. SPAANS, *Journ. Ind. engin. Chem.* **6**, 1001 [1918]).

Analytisches. Alle Methoden zur quantitativen Bestimmung des Hydrosulfits beruhen auf seinem Reduktionsvermögen. Am üblichsten ist die Titration mit ammoniakalischer Kupferlösung, die in Stickstoffatmosphäre und mit ausgekochtem Wasser vorgenommen werden muß und nach folgender Gleichung verläuft:

$$2\,CuSO_4 + 4\,NH_3 + Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O = Cu_2SO_4 + Na_2SO_3 + (NH_4)_2SO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

(P. SCHÜTZENBERGER und CH. RISLER, *Bull. Soc. chim. France* [2] **19**, 152 [1873]; **20**, 145 [1873]; A. BERNTHSEN, *B.* **13**, 2279 [1880]; K. JELLINEK, *Ztschr. anorgan. Chem.* **70**, 99 [1911]; E. BOSSHARD und W. GROL, *Chem.-Ztg.* **37**, 437 [1913]). Genaue Beschreibung s. E. GEAY, *Rev. Chim. ind.* **34**, 86 [1925].

Sehr einfach und zufriedenstellend ist ferner die Titration mit Kaliumferricyanid (E. H. EKKER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **13**, 36 [1894]; R. FRANK, *Ztschr. Elektrochem.* **10**, 451 [1904]; A. BINZ und H. BERTRAM, *Ztschr. angew. Chem.* **18**, 168 [1905]; R. FORMHALS, *Chem.-Ztg.* **44**, 869 [1920]; G. BRUHNS, *Ztrblt. Zuckerind.* 28, 445 [1920]; *Ztschr. angew. Chem.* **33**, 92 [1920]; *Seifensieder-Ztg.* **49**, 195 [1922]; M. LEMIRE, Bull. Soc. Ind. Rouen **52**, 279 [1924]. Hier dient Ferrosulfat (Ferroammonsulfat) als Indicator, der durch Bildung von Turnbullsblau das Ende der Titration angibt.

Über Bestimmung mit Ferriammonsulfatlösung mit Jod, mit ammoniakalischer Silberlösung s. *Lunge-Berl* **3**, 883.

Verfahren, die nur relative Werte geben, aber für die Praxis geeignet sind, beruhen auf der Reduktion von Safranin T extra (O. SANNER, Ztschr. ges. Textilind. 25, 526 [1922]), Methylenblau (R. E. CROWTHER und A. D. HEYWOOD, Journ. Soc. Dyers Colourists **36**, 279 [1920]; A. LAUTERBACH, *Melliands Textilber.* **5**, 752, 817 [1924]), Indigosulfosäure (vgl. A. BINZ und H. BERTRAM, *Ztschr. angew. Chem.* **18**, 170 [1905]).

Literatur: K. JELLINEK, Das Hydrosulfit. 2 Tl. Stuttgart 1912. — A. DUBOSC, Les hydrosulfites. Rev. prod. Chim. **23**, 303ff. [1925]; **24**, 1 [1926]. — E. GEAY, *Rev. Chim. ind.* **34**, 5, 85 [1925]. — K. VOLZ, Ztschr. ges. Textilind. 28, 114 [1925]. — CH. S. HOLLANDER, Herstellung und Gebrauch von Hydrosulfiten. Am. Dyestuff Reporter **15**, 723 [1926]. — GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. System Nr. 21, Natrium, S. 495ff. [1928]. *G. Cohn.*

Hydrosulfitätzrot CJM (*Durand*) wird speziell im Ätzdruck auf Baumwolle verwendet und liefert mit Chromacetat gedruckt ein lebhaftes gelbstichiges Rot. *Ristenpart.*

Hydroxylamin, $NH_2 \cdot OH$, entdeckt von W. LOSSEN (*Journ. prakt. Chem.* **96**, 462 [1865]), in freiem Zustande erst 1891 von C. A. LOBRY DE BRUYN (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **10**, 100; **11** 18 [1892]) und L. CRISMER (*Bull. Soc. Chim. France* [3] **6**, 793) dargestellt, krystallisiert in großen, durchsichtigen Nadeln oder Lamellen vom *Schmelzp.* 33—34°, Kp_{22} 56—57°, ist sehr hygroskopisch und reagiert in wässeriger Lösung stark alkalisch. Seine Darstellung aus den Salzen s. DE BRUYN, *B.* **27**, 967 [1894]; J. W. BRÜHL, *B.* **26**, 2508 [1893]; R. UHLENHUTH, *A.* **311**, 117 [1900]; O. BAUDISCH, *B.* **49**, 1182 [1916]; CH. DE WITT HURD und H. J. BROWNSTEIN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 67 [1925]; H. LECHER und J. HOFMANN, *B.* **55**, 912 [1922]

Die Salze sind mit Ausnahme des tertiären Phosphats und des Oxalats in Wasser leicht löslich. Sie sind gleich der Base starke Reduktionsmittel und wirken auf den tierischen und pflanzlichen Organismus giftig. Zu ihrer Gewinnung reduziert man Salpetersäure oder salpetrige Säure in geeigneter Weise.

Zur Zeit sind 2 technisch gleichwertige Verfahren in Gebrauch. 1. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf stark saure Natriumbisulfitlösung gewinnt man hydroxylamindisulfosaures Natrium in völlig glatter Weise: $NaNO_2 + NaHSO_3 + SO_2 = HO \cdot N(SO_3Na)_2$. Durch Zusatz von Kaliumchlorid kann man das entsprechende schwerlösliche Kaliumsalz aussalzen und es durch Kochen in wässeriger Lösung hydrolysieren: $2\,HO \cdot N(SO_3K)_2 + 3\,H_2O = (NH_2 \cdot OH)_2H_2SO_4 + 2\,K_2SO_4 + H_2SO_4$ (F. RASCHIG, *D. R. P.* 41987; *A.* **241**, 183 [1887]; Schwefel- und Stickstoffstudien **1924**, 147, 154; *B.* **56**, 206 [1923]; E. DIVERS und T. HAGA, *Journ. chem. Soc. London* **69**, 1665 [1896]; **77**, 681 [1900]; R. ADAMS und O. KAMM, *Journ. Amer. chem. Soc.* **40**, 1281 [1918]). Noch ökonomischer gestaltet sich der Prozeß, wenn man die jetzt so billig zugänglichen Calciumsalze Calciumnitrit und Calciumbisulfit verwendet, zumal man hierbei den Vorteil hat, den Kalk als unlöslichen Gips aus dem Reaktionsprodukt entfernen zu können (F. RASCHIG, *D. R. P.* 216 747). 2. Man reduziert Salpetersäure elektrolytisch (J. TAFEL, *Ztschr. anorgan. Chem.* **31**, 322 [1902]; *Boehringer, D. R. P.* 133 457, 137 697; E. P. SCHOCH und R. H. PRITCHETT, *Journ. Amer. chem. Soc.* **38**, 2042 [1916]; G. PONZIO und A. PICHETTO, *Annali Chim. appl.* **14**, 250 [1924]). Dieses Verfahren ist technisch leicht ausführbar und liefert gute Ausbeuten, wenn man für gute Kühlung und gleichmäßige Mischung der Elektrolyten sorgt und die Salpetersäure nach Maßgabe ihres Verbrauches zufließen läßt. Der Anodenraum wird mit 50%iger Schwefelsäure, der Kathodenraum mit 6 *kg* derselben Säure beschickt. Kathode ist amalgamiertes Blei, Anode reines Blei. Die Strommenge beträgt 60—120 *A/qm*. Sobald Kühlung und Rührer in Gang gebracht sind, läßt man langsam 2 *kg* 50%ige Salpetersäure der Kathodenflüssigkeit zutropfen. Man isoliert das Salz als Chlorhydrat oder Sulfat. Die Trennung des salzsauren Hydroxylamins von Salmiak kann mittels absoluten Alkohols geschehen, von dem 1 *l* bei 15° 44,3 *g* Hydroxylaminchlorhydrat, aber nur 6,2 *g* Salmiak löst.

Man verwendet die Hydroxylaminsalze zur Herstellung wissenschaftlicher Präparate und in geringen Mengen in der Riechstoffindustrie zur Reinigung gewisser Aldehyde und Ketone. Man braucht sie zur Gewinnung von Dimethyldioxim (Bd. III, 692). Anilin liefert bei der Einwirkung von Hydroxylamin und Chloralhydrat Isonitrosoacetanilid (Ausgangsmaterial für Isatin). Trennung von Selen und Tellur mittels Hydroxylaminchlorhydrats: W. LENHER und C. H. KAO, *Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 2454 [1925]. Hydroxylaminchlorhydrat dient zur quantitativen Bestimmung von Aldehyden (Citral) und Ketonen (Aceton u. s. w.) (A. H. BENNET, Analyst **34**, 14 [1909]; Ders. und F. K. DONOVAN, Analyst **47**, 146 [1922]; M. MARASCO, *Ind. engin. Chem.* 18, 701 [1926]).

Zum Nachweis von Hydroxylamin kann man es mit Diacetylmonoxim in Dimethyldioxim überführen und mit diesem die rote Nickelfällung erzeugen (W. N. HIRSCHEL und J. A. VERHOEFF, *Chem. Weekbl.* **30**, 319 [1923]) oder es mit Benzoylchlorid in Benzhydroxamsäure verwandeln, die mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung gibt (E. BAMBERGER, *B.* **32**, 1805 [1895]). Jod führt Hydroxylamin in Eisessiglösung bei Gegenwart von Sulfanilsäure in Nitrit über, das man — nach Beseitigung des überschüssigen Jods mit Thiosulfat — mit α-Naphthylamin als roten Azofarbstoff nachweist (J. BLOM, *B.* **59**, 121 [1926]).

Quantitative Bestimmung von Hydroxylamin s. E. RUPP und H. MÄDER, *Arch. Pharmaz.* **251**, 295 [1913]; W. C. BRAY, M. E. SIMPSON und A. A. MC KENZIE, *Journ. Amer. chem. Soc.* **41**, 1363 [1919]; L. H. MILLIGAN, *Journ. physical Chem.* 28, 544 [1924]. Bestimmung neben Hydrazin: A. KURTENACKER und J. WAGNER, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **120**, 261 [1922]. „Technisch reines" Hydroxylaminchlorhydrat kann bis 30% Salmiak enthalten (R. GROS, Journ. Pharm. Chim. [7] 26, 449 [1922]). *G. Cohn.*

Hygiama (THEINHARDT, Kannstadt) ist ein Nährpräparat aus Milch, Zerealien, Malz, Kakao und Zucker, enthaltend Eiweiß 21,2%, Fett 10,0%, lösliche Kohlehydrate 49,10%, unlösliche Kohlehydrate 11,3%, Mineralstoffe 3,5%. Pulver und Tabletten. *Dohrn.*

Hyoscin, Hyoscyamin s. Solaneenalkaloide.

Hyperrehn (DR. G. HENNING, Berlin-Tempelhof). Verbindung von Harnstoff und Wasserstoffsuperoxyd, in Form von Kugeln im Handel zur Bereitung von Mundwasser. *Dohrn.*

Hypochlorite ist die Bezeichnung für die Salze der unterchlorigen Säure s. d. Bd. III, 370.

Hypophen (GEHE & CO.) ist Extrakt des Hypophysenhinterlappens. Anwendung in der Geburtshilfe zur Uteruscontraction. *Dohrn.*

Hypophosphite s. Phosphorverbindungen.

Hypophysenpräparate s. Organpräparate.

Hypophysin (*I. G.*). Extrakt des Hypophysenhinterlappens. Anwendung als Herztonicum. Ampullen zu 0,5 cm^3. Darstellung nach *D. R. P.* 264 119, 268 841. *Dohrn.*

I

Ichthalbin (*Knoll*). Ichthyoleiweißverbindung, nach *D. R. P.* 100 707 hergestellt, indem ein Gemisch der Lösungen von Ichthyol und Eiweiß durch verdünnte Schwefelsäure gefällt werden. Der Niederschlag wird zur Entfernung des Geruchs und Geschmacks bei 120° getrocknet oder mit organischen Lösungsmitteln behandelt. Braunes, unlösliches Pulver, das im Darmsaft verdaut wird und die Fäulnisvorgänge im Darm beeinflussen soll. Wirkt innerlich als Schwefelpräparat bei Hauterkrankungen. Anwendung auch als juckstillende Salbe. *Dohrn.*

Ichthargan (ICHTHYOLGESELLSCHAFT, Hamburg). Silberpräparat aus Ichthyolrohöl, ichthyolsulfosaures Silber. Nach *D. R. P.* 112 630, 114 394 durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ichthyolrohöl, indem die Fällung in wässeriger Lösung neutralisiert und filtriert wird. Nach Eindampfen des Filtrats wird die Säure freigemacht oder die Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd erwärmt und mit Silberoxyd behandelt. Der Rückstand des wässerigen, eingedampften Filtrates liefert eine braune, in Wasser lösliche Masse mit etwa 30% *Ag* und 15% *S*. Die lichtempfindliche Lösung besitzt antiseptische Eigenschaften. Anwendung gegen Gonorrhöe. *Dohrn.*

Ichthynat (*Heyden*). Darstellung wie Ichthyol aus bituminösem Schiefer. Dunkelbraune, zähflüssige Masse. Anwendung bei Hauterkrankungen. *Dohrn.*

Ichthyol (ICHTHYOLGESELLSCH. CORDES, HERMANN & CO., Hamburg) ist das Ammoniumsalz der Ichthyolsulfosäure, dem man die wenig begründete Formel $C_{28}H_{36}S_3O_6(NH_4)_2 + xH_2O$ zuschreibt. Es ist eine rotbraune, klare, sirupdicke Flüssigkeit von brenzlichem Geruch und Geschmack, die beim Erhitzen verkohlt und sich klar mit Wasser mischt, in Alkohol und Äther nur teilweise, in einem Gemisch beider aber fast völlig löslich ist. Salzsäure fällt aus der Lösung des Ammonsalzes die freie, harzartige Sulfosäure aus, welche von reinem Wasser aufgenommen wird. Ichthyol enthält 55–56% Trockensubstanz, 1,5% Schwefel in Form von Ammonsulfat, 2,7% sulfonartig, 6,8–7,0% sulfidisch gebunden. Gehalt an Ammoniak etwa 3%, an Ammonsulfat etwa 6%; Asche 0,05–0,07%.

Zur Darstellung mischt man Ichthyolrohöl (Dürstenblut, Dürschenol, s. Schieferöle und F. LÜDY, *Chem.-Ztg.* **27**, 984 [1903]) unter guter Abkühlung mit reiner *konz.* Schwefelsäure, wobei es zum großen Teil unter Entbindung von viel Schwefeldioxyd in Lösung geht. Einige Zeit nach Beendigung der Reaktion hebt man die unverbundenen Ölbestandteile ab, verdünnt mit Wasser und salzt die Ichthyolsulfosäure mit Kochsalz aus. Lösen und Aussalzen wiederholt man, bis alle schweflige Säure und Schwefelsäure entfernt ist. Die Sulfosäure stellt so eine zähe, braune, charakteristisch riechende Paste mit etwa 40% Wassergehalt dar. Das Ammoniumsalz erhält man aus ihr durch Neutralisation mit stärkstem Ammoniak (R. S. SCHRÖTER, *D. R. P.* 35216).

Neuere Untersuchungen des Ichthyolrohöls haben das Vorkommen von Thiophenverbindungen in ihm nachgewiesen (H. SCHEIBLER, *B.* **48**, 1815 [1915]; **49**, 2595 [1926]; *Arch. Pharmaz.* **258**, 70 [1920]; derselbe und F. RETTIG, *B.* **59**, 1198 [1926]). Man weiß aber nicht, ob diese an der therapeutischen Wirkung des Ichthyols beteiligt sind. Zur Zeit nimmt man an, daß die therapeutische Wirkung des Ichthyols den bei der Sulfurierung gebildeten unlöslichen Sulfonen zukommt, welche von dem unwirksamen ichthyolsulfosauren Salz in Lösung gehalten werden. Läßt man deshalb bei der Darstellung die Temperatur zu hoch steigen, so tritt mit dem Fortschritt der Sulfurierung zugleich eine Verminderung des therapeutischen Wertes,

unter Umständen bis zur Vernichtung, ein. Versuche, das wirksame Prinzip in konzentrierter Form zu gewinnen, sind wenig erfolgreich gewesen (s. z. B. SOC. ANON. DE LA THIOLÉINE, *D. R. P.* 169 356). Ein Verfahren, die Sulfosäure in schwefelreichere und schwefelärmere Verbindungen zu zerlegen (*D. R. P.* 112 630, 114 393. 127 505), hat wenig Zweck, da ja die Sulfosäuren nicht das wirksame Prinzip des Ichthyols darstellen.

Ichthyol hat vorwiegend resorptionsbefördernde, reduzierende und keratoplastische Eigenschaften. Es findet äußerlich zur Behandlung von Hautkrankheiten, ferner von Brandwunden, Frostbeulen, Rheumatismus, Ischias und in der Therapie der Frauenkrankheiten ausgedehnteste Anwendung. Man braucht es selten innerlich.

Seltener gebraucht man die Salze der Ichthyolsulfosäure mit Natrium, Lithium (Ichtholithium), Calcium, Zink (Ichthozincum), Eisen, Silber und Quecksilber. Ichthyoltabletten bestehen aus dem Calciumsalz (Ichthocalcium; gegen Verdauungsstörungen), Ferrichtholtabletten aus dem Eisensalz (Ferrichthol; gegen Anämie und Chlorose). Ichthargan (30% Silber), Ichthargol (12% Silber) (gegen Gonorrhöe) sind die Handelsnamen des Silbersalzes, Ichthermol (gegen Syphilis) der Name des Quecksilbersalzes, Ichthysmut der des Wismutsalzes; Ichthyolidin ist das Piperazinsalz (gegen Gicht und harnsaure Diathese); Ichthyolsalicyl ist eine Mischung von Ichthyol mit Natriumsalicylat.

Naturgemäß hat man versucht, den in der Praxis sehr störenden starken Geruch und Geschmack des Ichthyols zu beseitigen. Durch Oxydation (O. HELMERS, *D. R. P* 99765, 114 394) gelingt dies nur unter gleichzeitiger Zerstörung der Heilwirkung; wohl aber kommt man zu brauchbaren Resultaten, wenn man das Ichthyol im Vakuum mit überhitztem Dampf behandelt (Desichthol [ICHTHYOL-GESELLSCHAFT]; *Knoll, D. R. P.* 118 452 [1899]), ferner durch Kombination mit Eiweißkörpern (Ichthalbin; *Knoll, D. R. P.* 100 707 [1897]; *E. P.* 11344 [1897]), durch Dialyse und nachfolgende Behandlung mit Reduktionsmitteln (C. HELL & CO., *D. R. P.* 141 185) bzw. Extraktion mit Äther-Alkohol (C. HELL & CO., *D. R. P.* 161 663).

Der Erfolg des Ichthyols veranlaßte eine ganze Anzahl Fabrikanten, das gleiche Präparat unter anderen Namen in den Handel zu bringen. Ichthynat ist das Produkt von *Heyden*, Isarol (Ichthyodin) von *Ciba*, Ichthyopon, Ichden (Piscarol, Sulfogenol) von LÜDY & CIE., Burgdorf, Lithyol von *Sandoz*, Petrosulfol von HELL & Co., Troppau, Ichthammon von F. REICHELT, G. M. B. H., Breslau, ferner Thiol, Thiopinol, Thilaven, Eutirsol, Saurol, Thigenol (HOFFMANN-LA ROCHE, Basel), Bitumol (BITUMOLGESELLSCHAFT, Konstanz-Petershausen), Ammon. sulfothiolicum (J. H. WOLFERSBERGER, Basel).

Ersatzmittel des Ichthyols sind in großer Zahl hergestellt worden; doch konnte keines eine ähnliche Bedeutung wie das echte Produkt erlangen. Am bekanntesten sind Thiol (*Riedel*) und Tumenol geworden. Ersteres (E. JACOBSEN, *D. R. P.* 38416, 54501) wird aus Braunkohlenöl („Gasöl") durch Behandlung mit Schwefel bei 215°, Reinigung des Rohprodukts und Sulfurierung gewonnen, ev. noch durch Dialyse gereinigt oder auch durch Sulfurierung des Gasöls und nachträgliche Schwefelung erhalten. Letzteres (GEWERKSCHAFT MESSEL bei Darmstadt, *D. R. P.* 56401) wird aus „Säureteer", dem schwefelhaltigen Rückstand, welcher bei der Reinigung der Mineralöle mit Schwefelsäure resultiert, nach dem Ichthyolverfahren dargestellt; auch als Tumerol-Ammonium im Handel. Andere schwefelhaltige Produkte, welche der Synthese ihr Dasein verdanken, stehen dem Ichthyol zu fern, als daß sie noch als seine Ersatzmittel betrachtet würden könnten.

Untersuchung von Ichthyol und verwandten Verbindungen, zum Teil mit ausführlichen Angaben über Trockenrückstand, Ammoniak- und Schwefelgehalt, Gehalt an sulfonisch und sulfidisch gebundenem Schwefel u. s. w. s. R. THAL, *Apoth. Ztg.* **21**, 431 [1906]; F. LÜDY, ebenda **21**, 727 [1909]; W. HINTERSKIRCH, *Ztschr. analyt. Chem.* **46**, 241 [1906]; H. V. HAYEK, *Pharmaz. Ztg.* **52**, 952, [1907]; F. W. PASSMORE, Midl. Drugg. and Pharm. Review **44**, 154 [1910]; H. BECKURTS und H. FRERICHS, *Arch. Pharmaz.* **250**, 478 [1912].

Literatur. HAGERS Handbuch der pharmazeutischen Praxis, neu bearbeitet von G. FRERICHS, G. ARENDS und H. ZÖRNIG, Bd. II, 283. Berlin 1927. *G. Cohn.*

Idrabaryum (*Riedel*) ist ein feinverteiltes Bariumsulfat mit Zusätzen von Vanillin, Zucker und kolloidschützenden Stoffen, als Kontrastmittel für Röntgenzwecke. *Dohrn.*

Illium ist eine Legierung aus 60,5% *Ni*, 21% *Cr*, 6,4% *Cu*, 4,7% *Mo*, 2,1% *Wo* und kleinen Mengen *Mn*, *Si*, *Al*, *Fe*, *B*, *Ti*, *C*, die von PARR als Ersatz für Platin bei Calorimeterbomben vorgeschlagen ist. Der *Schmelzp.* liegt bei 1300°; 25%ige HNO_3 greift selbst bei 24stündiger Einwirkung sehr wenig an (s. Legierungen, säurebeständige). *E. H. Schulz.*

β-Imidazolyläthylamin entsteht durch Decarboxylierung von Histidin nach *D. R. P.* 252 872 und 252 874 durch bestimmte Fäulnisbakterien und Reinigung über das Pikrat. Weitere Reinigung nach *D. R. P.* 256 116 und 281 912.

$$CH\begin{matrix} \diagup NH-CH \\ \\ \diagdown N\text{———}\overset{\|}{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2 \end{matrix}$$

Es wurde synthetisiert aus Imidazolylpropionsäure (s. *B.* **40**, 2691 [1907]). Das Chlor-

hydrat krystallisiert aus abs. Alkohol. *Schmelzp.* 240° unter Zersetzung. Das Pikrat schmilzt bei 239°. Imidazolyläthylamin ist der Träger der Mutterkornwirkung; es wird daher wegen seiner starken Kontraktionswirkung auf den Uterus als Wehenmittel benutzt (in 1%iger Lösung als Imido Roche [HOFFMANN-LA ROCHE, Basel] und in Mischung mit dem blutdrucksteigernden β-Oxyphenyläthylamin als Tenosin [*I. G.*]).

Dohrn.

Immedialfarbstoffe (*I. G.*) sind Schwefelfarbstoffe vom Charakter der Auronalfarbstoffe (Bd. I, 806). Im Handel sind folgende Marken:

Immedialblau C extra *konz.*, 1897 von G. KALISCHER erfunden. Der Farbstoff entsteht nach *D. R. P.* 103 861 durch Erhitzen von p-Oxy-o',p'-dinitrodiphenylamin (aus 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol und p-Aminophenol) mit 5 Tl. krystallisiertem Natriumsulfid und 2 Tl. Schwefel auf 140—160°. Man erhält so zuerst Immedialschwarz V extra unmittelbar in löslicher, für das Färben geeigneter Form, von vorzüglicher Licht- und Seifenechtheit. Durch Oxydation bei Gegenwart von Alkali mit Wasserstoffsuperoxyd oder mit Luft durch warmes Lagern oder bei gleichzeitigem Dämpfen (*Friedländer* 5, 424) geht der Farbstoff auf der Faser in das echte Immedialblau über. Der Farbstoff kann auch in Substanz oxydiert werden; er färbt Baumwolle aus Natriumsulfidbad indigoblau. Weitere Marken sind CB und CR extra *konz.* und Immedialneublau G *konz.*, 1905.

Immedialbordeaux G *konz.*, 1900 von A. v. WEINBERG durch Erhitzen von Oxyabkömmlingen der Azine, z. B. Safranol, oder deren Alkyl- oder Alphylabkömmlinge mit Schwefelalkalien und Schwefel nach *D. R. P.* 126 175 erhalten. Der Farbstoff aus Safranol ist blauviolett; andere Ausgangsstoffe stufen nach rot oder braun ab und ergeben das Immedialmarron B des Handels. Sie färben Baumwolle aus Natriumsulfidbad sehr licht-, wasch- und säureecht. Eine reinere Marke ist GF *konz.* aus dem Jahre 1909.

Immedialbraun B, 1899 von M. HOFFMANN und KALISCHER gemäß *D. R. P.* 112 484 erhalten. Als Ausgangsmaterial dient das p-Oxy-o',p'-dinitrodiphenylamin. Es wird erst mit Natronlauge bis zum vollständigen Entweichen des Ammoniaks gekocht, und der entstehende neue Körper darauf der Schwefelschmelze unterworfen. Braunschwarzes Pulver, das, in Wasser und Alkalien leicht löslich, Baumwolle aus kochsalzhaltigem Bade goldgelb färbt. Geringe Abweichungen in der Herstellungsweise ergeben die Marken Immedialdunkelbraun A und Immedialbronze A. Die an sich gute Echtheit sowohl wie die Gilbe wird durch Nachchromen erhöht. Besonders reine Marken sind Immedialbraun BR und G.

Immedialcarbon B für Druck, 1908, läßt sich ohne Schwärzung der Kupferwalzen drucken. Immedialbrillantcarbon F, 1907, färbt aus Natriumsulfidbad ein tiefes Schwarz auf Baumwolle; ebenso Immedialbrillantschwarz 5 BV *konz.*, 1906; dieses kann durch Nachbehandlung mit Bichromat und Kupfervitriol noch vertieft werden.

Immedialbrillantgrün G extra, 1907, liefert, mit Natriumsulfid gefärbt oder mit Hyraldit gedruckt, ein lebhaftes Grün, das durch Chlorat ätzbar ist. Immedialdirektblau B (1908) und RL hochkonzentriert. Immedialdunkelgrün B; Immedialechtfeldgrau B ist eine Mischung.

Immedialgelb D, 1902 von A. v. WEINBERG und O. LANGE durch Erhitzen von mit Schwefel verschmolzenem Toluylendiamin mit *konz.* Natriumsulfidlösung auf 110—120° nach *D. R. P.* 139 430 erhalten. Es war der erste technisch wertvolle gelbe Schwefelfarbstoff, braungelbes Pulver, in Wasser in Gegenwart von Alkali leicht löslich. Die wasch- und säureechte Färbung wird durch Nachchromen und Nachkupfern auch lichtecht, aber getrübt. Die Marke Immedialgelb GG aus dem Jahre 1906 färbt grünstichiger.

Immedialgelboliv G, 1907, 3 G, 1909 und GB werden durch Nachbehandlung mit Bichromat und Kupfervitriol noch lichtechter.

HO_3S $NH \cdot C_6H_5$ — NH — OH

Immedialgrün BB extra und GG extra, 1904 von M. Böniger nach *D. R. P.* 162 156 durch Erhitzen von 1-Arylamino-4-p-oxyphenylaminonaphthalinmonosulfosäuren mit Polysulfiden erhalten. Zusatz von Kupfer oder Kupfersalzen zur Schmelze ergibt lebhafte, gelbgrüne Töne, die besonders licht- und waschecht sind. Die Farbstoffe sind grünschwarze Pulver, die in Wasser bei Gegenwart von Natriumsulfid löslich sind. Immedialgrünblau CV, 1909, und Immedialgrüngelb S, 1911.

Immedialindogen B *konz.*, 1905, GCL *konz.*, 1906, RCL *konz.*, 1909; RRCL *konz.*, 1910, liefern, aus Natriumsulfidbad gefärbt, grünliche bis rötliche Blau; die „CL"-Marken sind auch chlorecht.

NH_2 — CH_3 — NH — OH

Immedialindone, 1902 von R. Herz nach *D. R. P.* 199 963 aus dem aus o-Toluidin und p-Aminophenol entstehenden Indophenol bzw. p-Aminotolyl-p-oxyphenylamin durch Erhitzen mit Polysulfiden erhalten. Die verschiedenen Marken stellen blaue Pulver dar und sind in Wasser bei Gegenwart von Natriumsulfid rotviolett löslich. Sie färben ein Indigblau auf Baumwolle, am besten bei 40—50° und mit nachträglicher Oxydation durch Verhängen an der Luft. Im Handel sind die Marken BBF *konz.*, BS *konz.*, 3 B *konz.*, JBN *konz.*, R, RR *konz.*, ferner Immedialindonviolett B *konz.*, 1908.

Immedialolive B, 1907, wird durch Nachkupfern noch lichtechter.

Immedialorange C, 1902 von A. v. Weinberg und O. Lange durch Verschmelzen von m-Toluylendiamin mit Schwefel bei 250° nach *D. R. P.* 152 595 erhalten. Braunes Pulver, in alkalischem Wasser leicht löslich. Die Färbung wird durch Nachchromen und Nachkupfern lichtecht, aber trüber.

Immedialorangebraun G, 1914; Immedialprune S, 1907; Immedialrotbraun 3 R, 1910.

Immedialschwarz. Die Marke V extra ist bereits unter Immedialblau C erwähnt; die übrigen Marken: NF *konz.*, NLN *konz.*, NNZ *konz.*, TN *konz.* geben ebenfalls unmittelbar ein Tiefschwarz.

Immedialschwarzbraun D *konz.*, 1904; Immedialtiefgrün G, 1906.

Ristenpart.

Impletol (*I. G.*), komplexe Verbindungen von Coffein und Novocain. Anwendung als Analgeticum in Ampullen zu 2 cm^3. *Dohrn.*

Imprägnieren von Geweben. Man ipmrägniert im allgemeinen Gewebe, um ihnen gewisse Eigenschaften, wie z. B. Steifheit und Härte oder Geschmeidigkeit und Weichheit u. a., zu erteilen. Diese Behandlungen gehören in das Gebiet der Appretur (Bd. I, 553). Besondere Imprägnierungsverfahren sind die zum Flammensichermachen, das bereits Bd. V, 387, besprochen wurde, und zum Wasserdichtmachen.

Die Gespinstfasnern ud die daraus hergestellten Gewebe haben von Natur aus die Fähigkeit, zu quellen; infolgedessen netzen sie sich und nehmen Wasser bis zur Sättigung wie ein Schwamm auf. Das Wasserdichtmachen besteht in der Aufhebung dieser Saugfähigkeit für Wasser durch Einlagerung wasserabstoßender Substanzen. Ein einfaches Beispiel hierfür ist die gewöhnliche Papierleimung mit harzsaurer Tonerde, durch die das Saugvermögen so weit heruntergesetzt wird, daß man mit Tinte auf dem Papier schreiben kann.

Da durch die Imprägnierung die Saugfähigkeit nur bis zu einem gewissen Grade aufgehoben werden kann, so versteht sich von selbst, daß es eine absolute, dauernde Wasserundurchlässigkeit von Geweben nicht geben kann. Die schützende,

wasserabstoßende Schicht kann an einer Stelle durch mechanische Verletzung oder durch die chemische Einwirkung der Atmosphärilien, Fäulnis und Schimmelbildung zerstört werden; dann gelingt es dem Wasser schließlich doch, durchzudringen und die Faser zu benetzen.

Die Wasserdichtheit ist mehr oder weniger vollkommen, je nach der Art des angewendeten Verfahrens; unzählige Mittel und Wege sind hierfür vorgeschlagen worden. Die Vorschriften enthalten zum Teil ganz unmögliche Zusammensetzungen von Chemikalien und können darum zu keinem Erfolg führen. Eine Zusammenstellung der vielen Patente gibt KAUSCH, *Kunststoffe* **1912**, 29, ihre Würdigung DURST, *Kunststoffe* **1912**, 145.

Man unterscheidet die wasserdichten Stoffe in 2 Arten, je nachdem das Gewebe zugleich luftdicht, also luft- und wasserdicht, oder nur porös-wasserdicht ist.

I. Luft- und wasserdichte Gewebe.

Hier wird das Gewebe auf seiner ganzen Fläche ein- odre beiderseitig mit einer wasserundurchlässigen Schicht überzogen, die also auch die Poren verschließt und das Gewebe luft- und mehr oder weniger lichtdicht macht. Von dem guten Verschluß der Poren überzeugt man sich, indem man das Gewebe gegen das Licht hält. Natürlich ändert beim Luft- und Wasserdichtmachen das Gewebe sein Äußeres vollständig. Es bildet gewissermaßen nur das Gerüst für die aufzutragende Masse, unter der es oft vollständig verschwindet. So z. B. beim Linoleum (s. d.), Wachstuch (s. d.) und der Kautschukleinwand. Andere luft- und wasserdichte Gewebe sind Segeltuch, Wagendecken, Plachen, Wasserschläuche, Traggürtel und Luftballonhüllen.

Die wasserabstoßende Masse wird einseitig entweder von Hand oder mittels Maschine aufgestrichen. Im ersten Falle nehmen 2 Arbeiter zu beiden Seiten des Gewebes ihren Stand und tragen mit flachen, starkborstigen Pinseln die Masse mit der einen Hand auf; mit der anderen fahren sie mit einem Lineal über die soeben bestrichene Stelle und schieben den Überschuß nach der noch zu bestreichenden Stelle hin. Dabei wickelt sich das Gewebe unter Spannung von einer Walze auf der einen Seite ab und auf eine zweite Walze auf der anderen Seite auf.

Die Streichmaschinen haben über dem Gewebe den sog. Verteiler, der einen gleichmäßigen Zufluß der erforderlichenfalls durch Erwärmen dünnflüssig gemachten Masse bewirkt. Ein etwaiges Zuviel wird durch einen Abstreicher oder durch Abpressen zwischen einem Walzenpaar entfernt; auch kann man sich einer Vorrichtung, wie sie in Bd. I, Abb. 176 und 177 dargestellt, bedienen. Für beiderseitige Imprägnierung dient die Pflatschmaschine (Bd. I, Abb. 175).

Wie schon erwähnt, sind Zusammensetzungen der verschiedensten Art für die wasserabstoßende Masse vorgeschlagen worden. Sie lassen sich zur Gewinnung einer Übersicht etwa in folgende Gruppen einteilen, wobei allerdings nicht vergessen werden darf, daß zuweilen auch Angehörige verschiedener Gruppen miteinander gemischt werden, soweit ihre chemische Natur dies gestattet.

1. Öle, Fette, Harze u. dgl. Hier findet besonders der Leinölfirnis in ausgedehntem Maße Anwendung. Er sei möglichst frei von Fremdstoffen, schnell trocknend, nicht nachklebend und recht dick gekocht. Der aufgetragene Firnis wird bei 60—80° unter ständiger Lufterneuerung getrocknet. Das gefirnißte, mehr oder weniger gelbe Gewebe kann mit Fettfarbstoffen nachgefärbt werden; weniger gut setzt man dem Firnis von vornherein Erdfarben zu, da diese sich nicht gut damit mischen. Der an sich harte und daher das Gewebe leicht brüchig machende Firnis wird durch Zusatz nichttrocknender Öle geschmeidiger, dafür aber weniger gut trocknend.

Harze geben einen mehr glänzenden firnisartigen Überzug. So schreibt *Cassella* (Nr. 3707, 31) für das Wasserdichtmachen von Papiergeweben vor:

100 *kg* Kolophonium werden in 20 *l* Benzol unter Erwärmen gelöst, 100 *kg* Lithopone eingetragen und 30—40 *l* Holzteer eingerührt.

2. Kautschuk, Guttapercha, Balata u. dgl. Die aufgetragene Schicht Latex (Kautschukmilchsaft) wird nachträglich vulkanisiert. Das Verfahren schließt sich eng an die sonstige Verarbeitung des Kautschuks an und ist daselbst besprochen. Wegen des hohen Preises der angewendeten Mittel macht es sich nur für besondere Artikel, wie Regenmäntel und Ballonstoffe, bezahlt.

3. Viscose Lösungen von Cellulose, Viscose, Cellulosenitrat, Celluloid und Acetylcellulose (Cellit, Cellon, Bd. I, 119; *Ztschr. angew. Chem.* **1913**, III, 840). Acetylcellulose wird wegen ihrer Unentflammbarkeit bevorzugt, Viscose wegen ihrer nach Versuchen des Verfassers ganz hervorragenden festigenden Eigenschaft, die besonders für Papiergewebe von Wert ist. Die wasserabstoßende Kraft dieser Mittel läßt sich durch Zusätze von Ricinusöl oder Petroleumrückständen steigern. Doch dürften diese Verfahren für viele Zwecke zu umständlich oder zu teuer sein.

Am einfachsten nimmt man die Ware durch Kupferoxydammoniak, quetscht ab und trocknet sofort heiß. Die oberflächlich gelöste Cellulose des Gewebes trocknet zu einer blaugrünen, glänzenden Haut, die wasserabstoßend wirkt und nicht schimmelt, aber durch Sonnenlicht gebleicht und zerstört wird.

4. Leim, Eiweiß, Casein u. dgl. in gehärteter, unlöslich gemachter Form. Durch die Härtung — Leim mit Aluminiumsulfat oder Gerbstoffen oder Bichromat und nachfolgende Belichtung, alle drei mit Formaldehyd — geht die Quellbarkeit nicht vollständig verloren; auch ist die Sprödigkeit in trockenem Zustande so groß, daß die damit imprägnierten Stoffe leicht brechen und splittern (Steinitzer, *Kunststoffe* **1912**, 3). Sie müssen daher erst durch Beimischung von Paraffin, Stearin, Fetten und Ölen wasserfest und geschmeidig gemacht werden.

5. Asphalt, Bitumen, Teer (nachdem er durch Erhitzen bis an 300^0 von den Leichtölen befreit ist). Diese Stoffe sind billig zu haben und werden allein oder zusammen mit Angehörigen der vorigen Gruppen, namentlich zur Herstellung von Wagenplachen und Eisenrohrisolierungen verwendet. Für bessere Artikel sind sie wegen des Abrußens und bereits bei gelinder Wärme beginnenden Klebens nicht brauchbar. Um diese unangenehmen Eigenschaften zu verringern, trägt man z. B. bei Dachpappen oberflächlich eine Kiesschicht auf.

II. Porös-wasserdichte Gewebe (für Kleiderstoffe).

Hier wird das Gewebe mit Lösungen von Mitteln getränkt, die entweder an sich schon wasserabstoßend wirken (Fett, Paraffin in Benzol) oder es im weiteren Verlauf noch werden (Tonerdesalze in Wasser). Beim Verdunsten des Lösungsmittels werden die Poren wieder frei, also luftdurchlässig, die wasserabstoßende Substanz zieht sich in die Faser zurück. Naturgemäß dürfen die Poren nicht allzu weit sein, sollen sie nicht trotz der sorgfältigsten Imprägnierung das Wasser hindurchlassen. Das Gewebe muß also genügend dicht eingestellt sein.

Die Gewebe besitzen zwar bereits im rohen Zustande eine nur geringe Netzbarkeit, infolge des Fett- und Wachsgehaltes der natürlichen Gespinstfaser. Dieser genügt aber in den wenigsten Fällen; auch müssen diese natürlichen Bestandteile der Faser sowieso vorher entfernt werden, wenn das Gewebe gefärbt werden soll. Man greift also durchgehends zur Einlagerung künstlicher wasserabstoßender Mittel und muß zu diesem Zwecke ebenfalls die natürlichen vorher entfernen, um die Faser aufnahmefähig zu machen. Das Gewebe wird also zunächst nach den unter Vorappretur (Bd. I, 557) beschriebenen Verfahren gereinigt und scharf getrocknet. Nun wird auf den in der Stückfärberei gebräuchlichen Maschinen, Jigger, Pflatsch- und Klotzmaschine (Bd. I, Abb. 175—177; V, 24) imprägniert. Zwecks gründlicher Durchtränkung stapelt man auch das Gewebe in einem Korbe von passender Form auf, setzt diesen in einen luftleer gepumpten Zylinder und läßt darnach die Imprägnierungsflüssigkeit hinzutreten. Das getränkte Gewebe wird durch Abstreichen oder Abpressen von überschüssiger Flüssigkeit befreit und auf den Bd. I, 558 beschriebenen Maschinen getrocknet. Nun wird unter Umständen abermals getränkt und entsprechend weiter behandelt. Schließlich wird kalandert (Bd. I, Abb. 182), um dem Gewebe dichteren Schluß zu erteilen.

Die einschlägigen Verfahren lassen sich, wie schon angedeutet, in chemischer Beziehung in 2 große Gruppen einteilen:

A. Die Imprägnierflüssigkeit enthält bereits den wasserabstoßenden Stoff. Dabei kann er entweder gelöst (*a*) oder emulgiert (*b*) oder geschmolzen (*c*) oder fest (*d*) sein.

a) Man verwendet z. B. 10%ige Lösungen von Lanolin, Paraffin, Wachs, Stearin, Vaselin, Ozokerit, Kolophonium, Kopal, Walrat, Petroleum, Ricinusöl, Palmitin, Hammeltalg, Carnaubawachs oder Metallseifen, z. B. Zinkseifen nach *D. R. P.* 124 973 von THORNTON und ROTHWELL, oder Aluminiumseife, sog. Seifenlack („Sepa" des Handels) nach AGOSTINI, in Benzol, Benzin, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Naphtha, Mineral- und ätherischen Ölen (letztere zugleich zum Durchduften). Nach Verfahren *a* werden z. B. wasserdichte Zeltbahnen und Rucksäcke hergestellt, ferner die sog. Öltuche, d. s. für seefeste Verpackung paraffinierte Nesselgewebe und mit weitmaschigem Organdin unterlegte Papiere. Hierher gehört auch das Tränken mit Latex oder Lösungen von Kautschuk in Benzin oder Benzol, seltener Schwefelkohlenstoff, mit nachträglicher Vulkanisierung der gummierten Stoffe.

b) Man bereitet sich eine Emulsion des vorher geschmolzenen Fettes, entweder in Salmiakgeist – z. B. 10 Tl. geschmolzenes Wollfett werden mit 10 Tl. Wasser und 1 Tl. Ammoniak, *spez. Gew.* 0,91, verrührt, 80 Tl. lauwarmes Wasser hinzugefügt und bis zum Erkalten gerührt – oder nach dem *D. R. P.* 166 350 der chemischen Fabrik *Flörsheim* in wässerigen Lösungen der Ammonsalze von Fett- oder Harzsäuren. In diesem Falle verflüchtigt sich das Ammoniak in der Wärme, und Fett- oder Harzsäuren scheiden sich mit dem Lanolin in der Faser ab. Hierher gehört auch Ramasit WD (*I. G.*), eine Emulsion von Paraffin in Nekallösung.

c) Ganz selten verwendet man die Öle als solche; z. B. werden grobe Tuchsorten, wie Forstkleider und Soldatenmäntel, mit einem Gemisch von 1 Tl. Holzöl und 5 Tl. Cottonöl eingebürstet, oder geschmolzenes Paraffin wird mittels hochgespannten Dampfes als Sprühregen auf das vorüberziehende Tuch aufgestäubt.

d) Geschmolzenes Paraffin und Wachs oder Vaseline werden in feste Form, große Stangen, breiter als das Gewebe, gegossen. Die etwa 10 *cm* dicken Stangen werden durch einen Rahmen waagrecht gehalten. Das Gewebe geht erst durch eine Dampfkammer und darauf unter der Stange durch, wobei es etwas Paraffin abreibt. Darauf läuft es über einen heißen Trockenzylinder, wo das Paraffin schmilzt und in die Ware hineingebügelt wird.

B. Die Imprägnierflüssigkeit enthält einen Stoff in Lösung, der erst nach dem Eintrocknen auf der Faser durch die Einwirkung von Wärme, Licht oder durch chemische Umsetzung wasserabstoßend wird. Fast allen diesen Verfahren liegt die Anwendung von essig- oder ameisensaurer Tonerde zu grunde, und man kann eine Einteilung nach dem Gesichtspunkt vornehmen, ob diese Salze für sich allein (Einbadverfahren) oder in Wechselwirkung mit anderen (Zweibadverfahren) benutzt werden.

a) Essig- bzw. ameisensaure Tonerde für sich. Tränkt man ein Gewebe mit einer Lösung von einfach basisch essigsaurer Tonerde, so bildet sich beim Trocknen, besonders in der Wärme, das unlösliche, wasserabstoßende, 2fach basische Salz infolge von Hydrolyse:

$$Al(C_2H_3O_2)_2 \cdot OH + H_2O = Al(C_2H_3O_2)(OH)_2 + C_2H_4O_2.$$

Entsprechend verläuft der Vorgang beim Aluminiumformiat. Andere Tonerdesalze kommen nicht in Frage, da sie nicht so weitgehender Hydrolyse unterliegen und auch die vegetabilische Faser angreifen würden. Besondere Vorsicht ist deshalb auch bei Herstellung der essigsauren aus schwefelsaurer Tonerde geboten, daß alle Schwefelsäure entfernt wird, was nach der Vorschrift von CRUM gelingt.

30 Tl. Aluminiumsulfat werden in 80 Tl. Wasser gelöst, mit 36 Tl. Essigsäure, *spez. Gew.* 1,041, versetzt und 13 Tl. Kreide, in 20 Tl. Wasser aufgeschlämmt, langsam eingetragen. Nach 24stündiger Einwirkung, unter fortgesetztem Rühren, wird die Lösung vom ausgeschiedenen Gips abgegossen.

Über die Herstellung von ameisensaurer Tonerde s. Bd. **I**, 344. Bei der Anwendung der gewöhnlichen, 6^0 *Bé.* starken Lösungen ist zu beachten, daß sie nie über 35^0 erwärmt werden dürfen, soll das Bad nicht durch vorzeitigen Eintritt der obenerwähnten Hydrolyse getrübt werden. Wenn daher auch die Imprägnierung lauwarm bis 30^0 vorgeschrieben wird, so ist doch die Erwärmung mit Hilfe einer Dampfschlange unstatthaft, da das Dampfrohr binnen kurzem durch Abscheidungen verkrustet wäre. Man erwärme vielmehr mittels einer Metallschlange, durch welche 38^0 warmes Wasser kreist. Das folgende Trocknen geschehe in der Heißluftkammer mit waagrechtem Lauf bei mindestens 50^0. Besonders helle Gewebe werden auf kupfernen Trockenzylindern infolge der Einwirkung der Essigsäure leicht striemig. Zur Rückgewinnung der entweichenden Essigsäure leitet man die Abluft durch Kalkmilch.

b) Seife und essig- oder ameisensaure Tonerde. Die durch doppelte chemische Umsetzung auf der Faser entstehende gallertartige Aluminiumseife ist schon lange als wasserabstoßendes Mittel im Gebrauch. Die Seifenlösung nimmt man je nach Bedarf 1–5%ig. Als Beispiel diene die folgende Vorschrift von *Cassella* (Nr. 3707, 30) zum Wasserdichtmachen von Papiergeweben, in der der Leim zur Festigung und Holzschliff sowie Lithopone zur Füllung des Gewebes gegeben werden:

5 *kg* Leim werden aufgeweicht und aufgekocht; dazu $2^1/_2$ *kg* Holzschliff (auf trockenen, gut gemahlenen Holzschliff berechnet), 5 *kg* Seife, vorher in weichem Wasser gelöst, 4 *kg* Lithopone, vorher mit wenig Wasser angeteigt, 50–200 *g* Nerazin G gegeben, vorher in weichem Wasser heiß gelöst. Das Ganze wird mit Wasser auf 100 *l* eingestellt und gut durchgekocht. Das trockene, vorgefärbte Gewebe wird durch dieses Bad hindurchgeführt, getrocknet und kalandert. Dann folgt ameisensaure Tonerde (6^0 *Bé*), worauf wieder getrocknet und kalandert wird. Diese Reihenfolge der

Bäder ist besser als umgekehrt; man müßte sonst die das Netzen begünstigende Seife gründlich ausspülen oder durch ein drittes Bad mit Tonerde auch noch in Aluminiumseife überführen.

Neuerdings erzeugt man durch die entsprechende chemische Umsetzung die zugleich antiseptisch wirkende Kupferseife auf der Faser, indem man das Gewebe erst durch 20%ige Seifen- und darnach durch 8%ige Kupfersulfatlösung führt, ferner die Zink- und die Kalkseife. Nach der Vorschrift der *BASF* Nr. 239a für das Wasserdichtmachen von Papiergarngeweben gibt man nach dem Abquetschen von der 1%igen Seifenlösung ein kaltes Bad von ameisensaurem Zink 3—4° *Bé*; darnach abquetschen und heiß trocknen.

c) Natriumaluminat und essig- oder ameisensaure Tonerde nach CHEVALLOT und GIRRES. Das erste Bad enthält Natriumaluminat und Seife, das zweite essigsaure Tonerde. Nach beiden Bädern wird getrocknet. Neben Aluminiumseife wird nach der Gleichung:

$$2\,Na_3AlO_3 + Al_2(C_2H_3O_2)_6 + 6\,H_2O = 2\,Al_2(OH)_6 + 6\,C_2H_3O_2Na$$

Aluminiumhydroxyd abgeschieden und, wenn man im zweiten Bade essigsaures Zink oder Blei verwendet, neben Aluminiumhydroxyd Zink- oder Bleihydroxyd außer den entsprechenden Zink- oder Bleiseifen.

d) Wasserglas und essig- oder ameisensaure Tonerde. Das entstehende gallertartige Aluminiumsilicat wirkt ähnlich wie Aluminiumseife wasserabstoßend; *e)* Tannin und essig- oder ameisensaure Tonerde; *f)* Blutlaugensalz und Kupfervitriol; *g)* Kaliumchromat und Kupfervitriol; *h)* Leim, Gelatine, Casein und Formaldehyd nach DÜRING. Von den angeführten Verfahren sind hauptsächlich die beiden ersten praktisch erprobt und im großen bewährt. Die Verfahren *d* und *e* finden sich in der Vorschrift von *Cassella* (Nr. 3705) zum Wasserdichtmachen von Sandsackstoffen und Papiergarn wieder: das Gewebe wird mit 80 *g* Leim, 1½ *g* Tannin, 1½ *g* Wasserglas (37° *Bé*) in 1 *l* Wasser bei 50° getränkt und mit basisch ameisensaurer Tonerde (6° *Bé*) behandelt.

Die **Prüfung** auf Wasserdichtigkeit geschieht bei hinreichender Größe des Versuchsstücks am besten durch den Muldenversuch. So werden nach der Dienstanweisung für die Bekleidungsämter, Bd. I, 221, Uniformtuche, Zeltbahnen, Brotbeutel und Tornisterstoffe in der Weise geprüft, daß quadratische Ausschnitte von 50 *cm* muldenförmig in einen Rahmen gespannt und mit Wasser von 75 *mm* Höhe (von der tiefsten Muldenstelle aus gerechnet) belastet werden. Nach 24h darf das Wasser zwar durchschwitzen, aber nicht durchtropfen.

Für kleinere Gewebeabschnitte verwendet man die Prüfung mittels des Büretten- und Wasserdruckversuchs (HEERMANN, Mechanisch- und physikalisch-technische Textiluntersuchungen 1912, 234ff.).

Literatur: L. E. ANDES, Feuersicher-, Geruchlos- und Wasserdichtmachen. Wien 1896. — TH. KOLLER, Die Imprägnierungstechnik. Wien 1896. — K. MICKSCH, Methoden zur wasserdichten Imprägnierung von Textilstoffen. Berlin 1917 und *Kunststoffe* **1915**, 229. — S. MIERZINSKY, Herstellung wasserdichter Stoffe und Gewebe. Berlin 1897. — H. PEARSON, Das Wasserdichtmachen von Textilien, übersetzt von P. KRAIS. Dresden 1928. — H. WALLAND, Wasch-, Bleich- und Appreturmittel. Berlin 1925. — Aus Zeitschriften: Die Fabrikation wasserdichter Stoffe (Gummizeitung). *Kunststoffe* **1914**, 269. — H. MAYER, Über das Wasserdichtmachen von Geweben. Der chemisch-technische Fabrikant, Beiblatt zur *Seifensieder-Ztg.* **1915**, 242. — SCHWARZ, Die Herstellung wasserdichter Gewebe. *Kunststoffe* **1925**, 49. — R. TAUBITZ, Das Wasserdichtmachen der Stoffe. Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie **1927**, 697. — H. WANDROWSKY, Wasserdichtmachen von Papier. *Papier-Ztg.* **1915**, 500ff.

E. Ristenpart.

Imprägnieren von Holz s. Holzkonservierung, Bd. **VI**, 150.

Indalizarin J Teig (*Durand*) ist ein beizenziehender, 1908 von DE LA HARPE, VAUCHER und LORÉTAN durch Erhitzen von Gallocyanin mit neutralem Natriumsulfit auf 100—120° nach *D. R. P.* 104 625 und 105 736 erhaltener Oxazinfarbstoff; im Handel als Paste, im Wasser olivefarben löslich. Er gibt, mit essigsaurem Chrom gedruckt, ein tiefes Stahlblau von guter Chlor- und Lichtechtheit. *Ristenpart.*

Indanthrenfarbstoffe (*I. G.*) sind durch größte Echtheit ausgezeichnete Anthrachinonküpenfarbstoffe. Die ersten Vertreter hat R. BOHN 1901 entdeckt; ihre Konstitution wurde von R. SCHOLL aufgeklärt (s. Bd. **I**, 511).

Ausnahmsweise werden auch Farbstoffe abweichender Konstitution von der *I. G.* als Indanthrenfarbstoffe bezeichnet, wenn sie die Forderung höchster Echtheit („Indanthrenechtheit") erfüllen.

In chemischer Beziehung zerfallen die Indanthrenfarbstoffe in folgende Gruppen: 1. Indanthrenblaugruppe; 2. Indanthrengelbgruppe; 3. Benzanthron- oder Indanthrendunkelblaugruppe; 4. Anthrachinonimide, identisch mit gewissen Algolfarbstoffen, z. B. Indanthrenorange 6 RTK (Algolorange R); 5. Anthrachinonacridone (F. ULLMANN, *B.* **43**, 536 [1910]; derselbe und P. OCHSNER, *A.* **381**, 1 [1911]), z. B. Indanthrenviolett BN, Indanthrenrot RK; 6. Acylamino-anthrachinone, z. B. Indanthrengelb GK (Algolgelb R).

Die starke Alkalität ihrer Küpe schließt die Indanthrenfarbstoffe von der Wollfärberei aus; dagegen werden sie in steigendem Maße von dem Baumwollfärber und -drucker da angewandt, wo es sowohl auf Echtheit wie auf Lebhaftigkeit des Tones ankommt. Für Hemdenstoffe, bunte Wäscheartikel aller Art, Möbelstoffe, Wandbespannungen sowie den Bedarf der Militär- und Eisenbahn-

verwaltungen sind sie heute schon unentbehrlich geworden. Indanthrenblau ist der lichtechteste Farbstoff, den wir kennen. Waschen mit Seife und Soda rötet die Färbung zwar etwas, späteres wiederholtes Waschen bleibt aber darnach ohne Einfluß. Sie überdauert die Einwirkung der Chlorbleiche länger als die mit ihm gefärbte Baumwolle. Dasselbe gilt mehr oder weniger von den übrigen Indanthrenfarbstoffen, auch mit Bezug auf die anderen Echtheiten. Nur beuchecht sind nicht alle Indanthrenfarbstoffe. Die Anwendung s. unter Färberei, Bd. V, 3. Indanthrenfarben färbt man auf Baumwolle und Leinen in Form von loser Faser, Garn, Stückware und Vorgespinst, letzteres auf Apparaten.

Indanthrenblau RS, N-Dihydro-1,2, 1',2'-anthrachinonazin, der erste Vertreter der ganzen Klasse, wird erhalten, indem 2-Aminoanthrachinon mit 2—3 Tl. festem Kalihydrat $^1/_2{}^h$ auf 250° erhitzt wird (R. BOHN, *D. R. P.* 129 845 [1901]). Trennung von gleichzeitig entstandenen Verunreinigungen s. *D. R. P.* 135 407; vgl. auch *D. R. P.* 135 408. Der Farbstoff ist im Handel als dunkelblauer Teig. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Salzsäure und Natronlauge, ist er unlöslich. *Konz.* Schwefelsäure löst ihn mit brauner Farbe. Verküpung führt ihn in Hydroindanthren (s. auch *D. R. P.* 129 848) über, Oxydation in Dianthrachinonazin.

Die Marke 3 G [1910] ist wahrscheinlich Oxyindanthren. Sie wird nach *D. R. P.* 227 790 durch Erhitzen von Indanthren mit Borsäure und Schwefelsäure dargestellt und ist das grünstichigste Blau dieser Gruppe (R. BOHN, 1910).

Die Marken GC (früher auch Algolblau C) und GCD (BOHN, 1902/03) sind Dibrom- bzw. Chlorindanthren. Sie werden nach den *D. R. P.* 138 167 bzw. 155 415 gewonnen und übertreffen die beiden vorigen Marken bedeutend an Chlorechtheit.

Indanthrenblau 5 G (früher Algolblau 3 G), 4,4'-Dioxyindanthren. Es wird nach dem *D. R. P.* 193 121 (*Friedländer* **9**, 783) dargestellt, indem 10 *kg* 1-Amino-2-brom-4-oxyanthrachinon mit 2 *kg* Kupferpulver, 3 *kg* Ätznatron und 100 *kg* Naphthalin 10^h auf 210—220° erhitzt werden. Der Farbstoff ist als dunkelblauer Teig im Handel und färbt aus seiner blauen Küpe ein klares grünstichiges Blau auf Baumwolle, das in seiner Echtheit, abgesehen von der geringeren Chlorechtheit, Indanthrenblau GC ebenbürtig ist.

Indanthrenblau RK (früher Algolblau K) ist N-Dimethylindanthren. Es wird nach dem *D. R. P.* 158 287 dargestellt. Das blaue Pulver liefert bei der Reduktion eine dunkelbraune Küpe, aus der ausnahmsweise auf kaltem Wege zarte bis volle Blau gefärbt werden können.

Weitere Blaumarken sind: BCD, BCS, GCDN, GCN, GGHZ, GCSL, GGSNL, GGSP, GGSZ, 3 GP, 3 GT (früher Algolblau CF), 8 GK, REZ, RHZ, RRZ, RSN, RSP.

Indanthrenblaugrün B = Cibanonblau 3 G, Bd. **III**, 438.

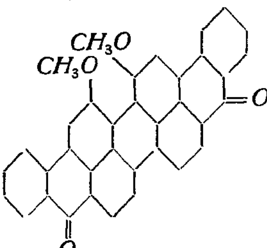
Indanthrenbraun GR (Helindonbraun AN), 1908 von UHLENHUTH dargestellt, wird nach *D. R. P.* 208 968 durch Kalischmelze von α,α-Dianthrachinonyl-1,4-diaminoanthrachinon erhalten und färbt aus brauner Hydrosulfitküpe Baumwolle hervorragend echt, sogar beuchecht, an. Es eignet sich auch für die Apparatefärberei, Klotzartikel und direkten Druck.

Die Marke R (früher Algolbraun R), 1912, ist ein weiterer einheitlicher Küpenfarbstoff und gehört zur Klasse der Acylaminoanthrachinone. Sie gibt eine gelbrote Küpe; sie läßt sich sowohl kalt als auch bei 60° färben und ist gut wasch-, säure-, chlor- und lichtecht (LEHNES *Färb. Ztg.* **1912**, 219 und 505). Für Baumwolle, Leinen und Seide.

Weitere Braunmarken sind: FFR, 1925, GG, RT, RRD, 1927, 3 R, 3 GT, 1929.

Indanthrenbrillantfarbstoffe erreichen an Leuchtkraft die Triphenylmethanfarbstoffe und werden teilweise durch besondere Reinigung der Ausgangsstoffe erhalten.

Indanthrenbrillantgrün B ist identisch mit Caledonjadegrün, Bd. III, 60, wo auch seine Darstellung aus Dibenzanthron (Indanthrendunkelblau BO) erwähnt ist (*D. R. P.* 259 370, 417 068). Eine Synthese dieses wertvollen licht-, chlor- und beuchechten Küpenfarbstoffes aus 6-Oxynaphthalin-1-carbonsäure ist im *D. R. P.* 413 738 (*M. L. B.*) beschrieben. Die Marken GG dürften nach *D. R. P.* 413 738 (*I. G.*) durch Halogenisierung vorstehender Verbindung erhalten werden.



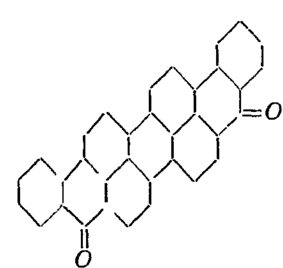
Indanthrenbrillantgrün 4 G ist ein indigoider Farbstoff (s. d. Bd. VI, 247).

Indanthrenbrillant-blau 3 G, 1926, und R, -orange GK und RK, 1926, -rosa B und R (s. Indigoide Farbstoffe, Bd. VI, 247), 1926, und -violett BBK (Algolbrillantviolett 2 B = Algolblau 3 R, Bd. I, 195), 3 B, RK (Algolbrillantviolett R) aus 1, 5-Diaminoanthrarufin und p-Anissäurechlorid (*Fierz* 575). Küpe rotbraun. 2 R (Indanthrenviolett 2 R extra, s. d.) und 4 R.

Indanthrendirektschwarz RB, 1928, wird nach besonderen Verfahren gefärbt, braucht keine Nachbehandlung mit Hypochlorit.

Indanthrendruckfarbstoffe sind besonders für den Kattundruck zugerichtete Marken: Indanthrendruck-blau R, -braun GN, R, 3 R, -purpur R, 1929, -rot B, G, -schwarz B, BR, -violett BBF.

Indanthrendunkelblau BO, Violanthron, entsteht, wenn man Benzanthron (Bd. II, 216) in 5—6 Tl. geschmolzenes Kali einträgt und die Temperatur der Schmelze auf 230—240° steigert (*D. R. P.* 185 221; vgl. O. BALLY, *B.* 38, 195 [1905]). Violettschwarze Paste oder Pulver, in Xylol trübrot mit roter Fluorescenz löslich. Die Küpe, rotviolett mit braunroter Fluorescenz, liefert sehr chlorechte dunkle Violett. Wiederholte Wäsche rötet sie. Deshalb mischt man den Farbstoff gern zu $^1/_4$—$^1/_3$ zu Indanthrenblau RS, um echte Marineblau zu erhalten. Die neuere Marke BGO ist nicht so rotstichig und verhält sich auch in der Wäsche günstiger. Weitere Marken sind BOA und GBE.



Ein Halogenderivat des Violanthrons ist das von O. BALLY erfundene Indanthrenviolett RT (*D. R. P.* 177 574), in Xylol rotviolett mit gelber Fluorescenz löslich. Die Küpe ist himmelblau mit brauner Fluorescenz, die Färbung auf Baumwolle äußerst wasch-, licht- und chlorecht violett.

Indanthrengelb G Teig, R (früher Flavanthren), 1901 von R. BOHN erfunden, entsteht nach *D. R. P.* 133 686 durch Steigerung der Temperatur der Indanthrenblauschmelze auf 330—350°, nach *D. R. P.* 136 015 durch Erhitzen von 2-Aminoanthrachinon mit 1,2 Tl. wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 250—280°, zweckmäßig auch nach *D. R. P.* 138 119 durch Eintragen von 2-Aminoanthrachinon in eine Lösung von 3$^1/_2$ Tl. Antimonpentachlorid in 10 Tl. Nitrobenzol bei 60—80° und einstündiges Kochen. Der Farbstoff ist als braune Paste oder dunkelgelbes Pulver im Handel; er löst sich in *konz.* Schwefelsäure oliv, rot fluorescierend. Er gibt aus blauer Küpe auf Baumwolle zunächst ein Blau, das beim Waschen an der Luft sofort in ein wasch-, licht- und chlorechtes Goldgelb übergeht. Wegen seiner guten Löslichkeit ist der Farbstoff auch für die Apparate-

färberei geeignet (vgl. R. Scholl, *B.* **40**, 1691 [1907]; **41**, 2304 [1908]). Die Marke GF ist schwefelhaltig und durch Beuchechtheit ausgezeichnet.

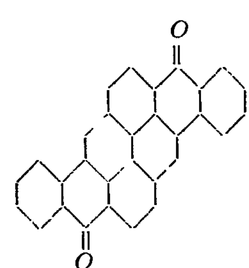
GK (früher Algolgelb R) ist Dibenzoyl-1,5-diaminoanthrachinon. Der Farbstoff färbt aus violetter Hydrosulfitküpe kalt ein klares Gelb. Auch im Kattundruck und auf Wolle verwendet. *D. R. P.* 213473 (*Friedländer* **9**, 748).

Weitere Marken sind: FFRK, GF, 1925, GL, 3 GF, 1925, 5 GK, 1927, RK und 3 RT (früher Helindongelb RN und 3 RN) und 3 R, 1929.

Indanthrengelbbraun 3 G, 1925.

Indanthrengoldgelb GK gehört zur Klasse der Indanthrenbrillantfarbstoffe.

Indanthrengoldorange G, Pyranthron, wurde 1905 von R. Scholl (*B.* **43**, 346; **44**, 1448) erfunden. Es wird gewonnen, indem man 1-Amino-2-methylanthrachinon in schwefelsaurer Lösung diazotiert und dann gemäß dem *D. R. P.* 215006 (*BASF*) durch Behandeln mit Cuprochlorid 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl darstellt. Dieses wird nach *D. R. P.* 175067 durch Erhitzen für sich auf 350—380° oder mit 30 Tl. Zinkchlorid auf 280° oder mit 15 Tl. gepulvertem Ätzkali und 5 Tl. Methylalkohol auf 165° oder schließlich (*D. R. P.* 212019) durch Erhitzen der 5—10%igen wässerigen Paste auf 250° zum Farbstoff kondensiert. Auch Erhitzen mit einer Lösung von Pottasche in Phenol führte zu einem sehr reinen Produkt. Der Farbstoff ist als ockergelbe Paste oder als Pulver im Handel und löst sich in *konz.* Schwefelsäure mit mattblauer Farbe. Die Küpe ist heiß zart fuchsinrot, kalt kirschrot gefärbt. Indanthrenorange RRT und 4 R sind halogenierte Pyranthrone (M. H. Isler; *D. R. P.* 211927, 218162 [1909]). Weitere Marken 3 G, 1924.



Indanthrengrau 6 B (früher Helindongrau 2 B Teig), 7,7'-Diaminothioindigo, wurde 1910 von A. Schmidt und E. Bryk nach dem *D. R. P.* 252771 durch Reduktion von 7,7'-Dinitrothioindigo erhalten.

Der blaugrüne Farbstoff färbt aus gelber Hydrosulfitküpe ein Blaugrau auf Wolle und Baumwolle, das gern als Grund zu Modefarben gewählt wird. Alle Echtheiten außer der Chlorechtheit sind vorzüglich.

Weitere Marken sind K und GK (früher Algolgrau B, 2 B), vermutlich nach dem *D. R. P.* 213501 (*Friedländer* **9**, 781) durch Einwirkung von Reduktionsmitteln, wie Natriumsulfid, auf nitrierte α,α-Anthrimide dargestellt; sie liefern, aus der rotbraunen Hydrosulfitküpe kalt gefärbt, echte Grautöne auf Baumwolle und Seide. Ferner RRH-BTR.

Indanthrengrün BB (früher Algolgrün B-Teig) aus 2,3-Dichlor-1,4-diaminoanthrachinon, dargestellt nach *D. R. P.* 193121 (*Friedländer* **9**, 783) durch Einwirkung von Kupferpulver in geschmolzenem Naphthalin. Färbt aus blaugrüner Hydrosulfitküpe ein echtes Grünblau auf Baumwolle, das aber nicht chlorbeständig ist. Weitere Marken sind G und GG.

Indanthrenkhaki GG, 1925.

Indanthrenkorinth RK (früher Algolkorinth R-Teig), ein Anthrachinonimid, wird nach *D. R. P.* 228992 hergestellt und färbt aus der braunroten Hydrosulfitküpe in der Kälte Flieder- und Heliotroptöne auf Baumwolle, Leinen und Seide von vorzüglicher Echtheit.

Indanthrenmarineblau G, R, 1927, RRD.

Indanthrenoliv R (früher Algololive R-Teig) wird nach den *D. R. P.* 225 232, 228 992, 239 544 (*Friedländer* **9**, 1197) durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Dibenzoyl-p,p-diamino-α-α'-dianthrachinonimid hergestellt und färbt aus dunkelbrauner Hydrosulfitküpe mit violetter Blume kalt und bei 60° Reseda- und Olivetöne auf Baumwolle, Leinen und Seide von vorzüglicher Echtheit. Der Farbstoff läßt sich auf Baumwolle mit Rongalit C in Natronlauge drucken und mit Rongalit CL ätzen. Die Marke 3 G, 1929, färbt aus warmer rotbrauner Küpe.

Indanthrenorange RRK (früher Algolbrillantorange FR in Teig) wird nach dem *D. R. P.* 225 232 [1908] gewonnen; fällt aus der orangeroten Hydrosulfitküpe, kalt gefärbt, reiner, feuriger, heiß gefärbt, etwas stumpfer aus. Der Farbstoff ist für den Kattundruck sehr geeignet und dann mit Rongalit CL ätzbar. Die Marken RRT und 4 R s. Indanthrengoldorange; ferner RRTS und 3 R (ein Acridon); 6 RTK (früher Algolorange R) ist α,β-Dianthrachinonylamin und wird nach dem *D. R. P.* 174 699 [1905] (*Friedländer* **8**, 365) durch Kondensation von 2-Chloranthrachinon mit 1-Aminoanthrachinon erhalten und nach *D. R. P.* 208 845 [1908] (*Friedländer* **9**, 847) verküpt. Aus dieser roten Küpe wird Baumwolle gut egal und absolut echt angefärbt.

Indanthrenrosa B ist ein chlorierter Anthrachinonacridonfarbstoff, eine weitere Marke ist BP.

Indanthrenrot 5 GK (früher Algolrot 5 G) ist Dibenzoyl-1,4-diaminoanthrachinon und wird nach *D. R. P.* 225 232 [1908] (*Friedländer* **9**, 1197) dargestellt; es färbt aus violetter Hydrosulfitküpe ein ziegelrotes Scharlach auf Baumwolle und Seide, chlor-, licht- und kochecht.

$NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ — CO — CO — $NH \cdot CO \cdot C_6H_5$

Die Marke RK, früher BN extra Teig, ist Anthrachinonnaphthacridon, von A. Lüttringhaus 1911 erfunden. Man kondensiert 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure mit β-Naphthylamin bei Gegenwart von Kupferpulver und Dimethylanilin und behandelt die entstandene 1-Naphthylaminoanthrachinon-2-carbonsäure in Benzolsuspension mit Phosphorpentachlorid (*D. R. P.* 237 236). Der Farbstoff ist als ziegelroter Teig oder Pulver im Handel; in Xylol schwer löslich. Er färbt aus bordeauxfarbiger Küpe ein reines Rot, dient auch in der Apparatefärberei, zum Klotzen und Drucken, und läßt sich mit Rongalit CL rein weiß ätzen (s. auch F. Ullmann und H. Binzer, *B.* **49**, 748). Weitere Marken sind BK und GG, 1924.

NH — CO — CO — CO

Indanthrenrotbraun R, 1914, ist ebenfalls ein Acridon; ferner die Marke 5 RF, 1926.

Indanthrenrotviolett RH (Helindonrot 3 B), 1907 von A. Schmidt und E. Bryk erfunden, ist Dichlor-dimethyl-thioindigo. Es wird nach *D. R. P.* 241 910 aus Chlortolylthioglykolsäure mit Schwefelsäurechlorhydrin dargestellt.

Es färbt aus gelboliver Hydrosulfitküpe ein lebhaftes Fuchsinrot auf allen Fasern. Wasch-, Chlor- und Lichtechtheit sind vorzüglich, und Mischungen mit Indigo 2 B und 4 B ergeben echte Violett auf Wolle.

Die Marke RRK, 1912, ist ein halogeniertes Anthrachinonacridon.

Indanthrenrubin R, 1927.

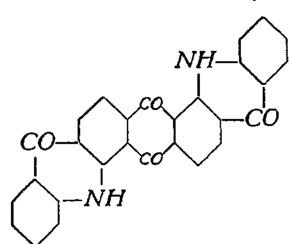
Indanthrenscharlach B, GG, R ist Benzoyl-1-amino-4-methoxy-anthrachinon und wird nach *D. R. P.* 225 232 [1908] (*Friedländer* **9**, 1197) hergestellt. Es ist als Pulver im Handel und färbt aus der gelbroten Hydrosulfitküpe Baumwolle, Seide und Kunstseide wasch-, licht- und chlorecht scharlach. Auch im Kattundruck verwendet.

OCH_3 — CO — CO — $NH \cdot CO \cdot C_6H_5$

Indanthrenschwarz BB entsteht, wenn man die mit Anthragrün B (Bd. **I**, 516) erhaltene Färbung auf der Faser einer Nachbehandlung mit Chlorkalk unter-

wirft (*D. R. P.* 226 215). Ein sattes Blauschwarz erzielt man in Verbindung mit Indanthrendunkelblau BO. Eine weitere Marke ist BGA.

Indanthrenviolett R extra, Isoviolanthron, erhält man, wenn man Halogenbenzanthrone (*F. P.* 349 631, Zus. 6719) mit Ätzalkalien oder Alkalialkoholaten auf 130 bis 150° erhitzt (BALLY und H. WOLFF, *D. R. P.* 194 252 [1906]). Braunrote Paste oder violettschwarzes Pulver, in Xylol rotviolett mit braunroter Fluorescenz löslich. Die Küpe ist auch violett, die Färbung wasch-, licht- und chlor-, aber nicht bügelecht. Der Farbstoff ist nicht mehr im Handel.



Isoviolanthron

Indanthrenviolett 2 R extra (heute Indanthrenbrillantviolett 2 R) und B sind Dichlor- bzw. Dibromisoviolanthron, 1909 von R. JUST und H. WOLFF nach *D. R. P.* 217 570 erhalten. Sie färben lebhafter; RR hat eine rein himmelblaue, rot fluorescierende, B eine dunkelviolette Küpe.

Die Marke BN, Anthrachinondiacridon, ist von F. ULLMANN 1909 erfunden. 1,5-Dichloranthrachinon wird mittels Anthranilsäure in die Anthrachinon-1,5-dianilido-o,o'-dicarbonsäure übergeführt und diese kondensiert (*BASF*, *D. R. P.* 234 977; F. ULLMANN und P. OCHSNER, *A.* **381**, 10). Im Handel als Teig oder Pulver von schwärzlicher Farbe, in Xylol schwer löslich. Die Küpe ist dunkelviolett, die violette Färbung bügelecht; sie kann auch auf Apparaten hergestellt werden. *Ristenpart.*

Indazurin 5 GM (*Ciba*) ist der 1894 von MÜLLER erfundene substantive Disazofarbstoff aus Dianisidin, tetrazotiert und gekuppelt mit je 1 *Mol.* 1,7-Dioxy-2-naphthoesäure-4-sulfosäure und H-säure. Das grünschwarze Pulver färbt im Salzbade Baumwolle grünlichblau. *Ristenpart.*

Inden, C_9H_8, von G. KRÄMER und A. SPILKER (*B.* **23**, 3276 [1890]) im Rohbenzol entdeckt, ist eine farblose Flüssigkeit. Kp_{761} 182,2—182,4°; E_p —2°; D_{15}^{15} 1,0002; $n_D^{18,5}$ 1,5773 (A. SPILKER und A. DOMBROWSKY, *B.* **42**, 572 [1909]). Gibt ein bei 98° schmelzendes Pikrat. Inden ist durch große Unbeständigkeit ausgezeichnet. Es oxydiert sich schnell an Luft und Licht und gibt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erhitzen Polymerisationsprodukte, z. B. das harzartige Parainden, Tetrainden $(C_9H_8)_4$. Bei langem Kochen von Inden entsteht auch Truxen, $C_{27}H_{18}$.

Polymerisationsprodukte des Indens, außer Tetrainden auch Diinden und Polyindene, bilden sich auch bei Einwirkung vieler Reagenzien auf Inden, so von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Bromwasserstoff, Aluminiumchlorid, Zinntetrachlorid, Antimonpentachlorid (G. KRÄMER und A. SPILKER, *B.* **33**, 2260 [1900]; R. WEISSGERBER, *B.* **44**, 1436 [1911]; CH. COURTOT und A. DONDELINGER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **179**, 1168 [1927]; H. STOBBE und F. ISCHOCH, *B.* **60**, 457 [1927]; G. ST. WHITBY und M. KATZ, *Journ. Amer. chem. Soc.* **50**, 1160 [1928]; A. EIBNER, *Ztschr. angew. Chem.* **36**, 33 [1923]). Die Doppelbindung des Indens wird durch Hydrierung leicht gelöst, indem Hydrinden (s. u.) entsteht, durch Brom, indem sich das bei 31,5—32,5° schmelzende Dibromhydrinden bildet, durch Halogenwasserstoff, unterchlorige Säure, salpetrige Säure u. s. w. Weiter ist für Inden die Methylengruppe charakteristisch. Sie hat sauren Charakter. Inden liefert mit Natriumamid (R. WEISSGERBER, *B.* **42**, 569 [1909]; GES. F. TEERVERWERTUNG, Duisburg-Meiderich, *D. R. P.* 205 465) oder mit Natrium allein (R. WEISSGERBER, a. a. O.; GES. F. TEERVERWERTUNG, *D. R. P.* 209 694) ein amorphes Natriumsalz, das mit Kohlendioxyd Indencarbonsäure, mit Benzylchlorid Benzylinden u. s. w. liefert (R. WEISSGERBER, *B.* **44**, 1436 [1911]).

Vorkommen. Inden findet sich außer im Steinkohlenteeröl auch im Urteer (R. WEISSGERBER, *Brennstoff-Chem.* **5**, 388 [1924]), im Leuchtgas (M. DENNSTEDT und C. AHRENS, *B.* **27** Ref., 602), im carburierten Wassergas (R. L. BROWN und H. G. BERGER, *Ind. engin. Chem.* **17**, 168 [1925]; R. L. BROWN, ebenda **17**, 920 [1925]), im Teer, der bei der Acetylenkondensation entsteht (R. MEYER und W. MEYER, *B.* **51**, 1571 [1918]; N. ZELINSKY, *B.* **57**, 264 [1924]).

Darstellung. Zur Isolierung des Indens aus Steinkohlenteeröl macht man von seiner Eigenschaft, Salze mit Alkalimetallen zu bilden, Gebrauch. Man erwärmt eine von Phenolen, Benzonitril u. s. w. befreite Teerölfraktion von *Kp* 175—180° 3h mit annähernd der berechneten Menge Natrium auf 100—150°, wobei man zweckmäßig etwa 2% organische Basen (Pyridin, auch Anilin) zusetzt, was die Reaktion wesentlich beschleunigt, oder man erhitzt 5—6h mit Natrium unter Einleiten von Ammoniak (Bildung von Natriumamid) auf 120—130°. Die Begleitkohlenwasserstoffe werden abdestilliert und das Indennatrium mit Wasser zersetzt (R. WEISSGERBER, *B.* **42**, 569 [1909]). Recht glatt verläuft auch die Bildung des Kaliumsalzes durch 3stündiges Erhitzen der von Phenolen

und Basen befreiten Teerölfraktion (Kp 175—185°) mit technischem Ätzkali im geschlossenen Gefäß auf 170—180°. Man nutscht die Kaliumverbindung ab und wäscht sie mit Benzol aus u. s. w. (Ges. f. Teerverwertung und R. Weissgerber, *D. R. P.* 345 867 [1921]). Aus der genannten Fraktion können 20—30% Inden isoliert werden. Weniger zweckmäßig, aber für die Darstellung im kleinen geeignet ist die Isolierung des Indens mittels seines Pikrates (G. Krämer und A. Spilker, *B.* **23**, 3277 [1890]).

Verwendung. Eine eigentliche technische Verwendung für Inden fehlt z. Z. Nachstehend die hierfür gemachten Vorschläge:

Zur Darstellung von Kunstharzen verwendet man meist ein Rohprodukt, das noch Cumaron enthält, oder eine passende Teerölfraktion und behandelt sie mit Schwefelsäure u. s. w., um die erwähnten harzigen Polymerisationsprodukte (Parainden u. s. w.) zu gewinnen (The Coppers Comp., Pittsburgh, *A. P.* 1 541 226 [1917]; The Barrett Comp., New Jersey [A. E. Roberts], *A.* P. 1 515 315 [1921]; 1 679 214 [1924]; Neville Chemical Co., *A. P.* 1 705 857 [1928]). Man kann diese Produkte mit Schwefel oder Chlorschwefel erhitzen, um Lacke und Firnisse herzustellen (R. Lender, *D. R. P.* 277 605 [1913]), sie mit Wasserstoff in Gegenwart eines Nickelkatalysators unter hohem Druck hydrieren (H. Staudinger, *Schw. P.* 121 817 [1926]; *B.* **59**, 3019 [1926]), mit Celluloseestern kondensieren, um celluloidähnliche Massen zu erhalten (F. Lehmann und J. Stocker, *D. R. P.* 297 149 [1923]). Bei der Einwirkung von Formaldehyd und Schwefelsäure auf Inden gewinnt man einen an der Luft eintrocknenden Balsam (M. Claasz, *D. R. P.* 310 783 [1918]). Kondensationsprodukte des Indens mit Phenolen, erhalten durch Behandlung mit Salzsäure und Eisenchlorid, sollen zur Erzeugung von Lacken, Desinfektionsmitteln und Farbstoffen Verwendung finden (*I. G., F. P.* 636 606 [1927]), Kondensationsprodukte mit Salicylsäure als Gerbstoffe (H. Bosshard und D. Strauss, *D. R. P.* 380 593 [1920]).

Wertbestimmung von technischem Inden s. M. Weyer und A. Billmann, *B.* **36**, 640 [1903].

Hydrinden, Indan. Flüssigkeit; Kp_{760} 177°; $D_4^{16,4}$ 0,96250; n_D 0,9645; findet sich im Steinkohlenteer, Urteer, Acetylenteer. Aus Inden erhält man die Verbindung durch Einwirkung von Natrium und Alkohol (G. Krämer und A. Spilker, *B.* **23**, 3281 [1890]; L. Gattermann, *A.* **347**, 384 [1906]), mit Wasserstoff und kolloidalem Platin (Ch. Courtot und A. Dondelinger, *Compt. rend. Acad. Sciences* **178**, 493 [1924]) oder mit Palladium, Palladiumchlorür (J. v. Braun, Z. Arkuszewski, und Z. Köhler, *B.* **51**, 292 [1918]; W. Borsche und M. Pommer, *B.* **54**, 102 [1921]), am besten wohl mit Wasserstoff und einem Nickelkatalysator (M. Padoa und U. Fabris (*Gazz. Chim. Ital.* **39**, I, 330 [1909]; J. v. Braun und G. Kirschbaum, *B.* **55**, 1680 [1922]; G. Schröter und E. Goth, *B.* **61**, 1459 [1928]). Durch Nitrierung und Reduktion erhält man aus Hydrinden 5-Amino-hydrinden (*I. G., D. R. P.* 434 403 [1625]).

$C_6H_4 \langle {CH_2 \atop CH_2} \rangle CH_2$

α-Hydrindon, α-Ketohydrinden, Indanon-(1). Platten (aus Petroläther). *Schmelzp.* 42°; Kp 243—245°; Kp_{12} 126—127°; D_{40}^{40} 1,028; mit Wasserdampf leicht flüchtig; leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Zur Darstellung lagert man an Inden bei 0° Chlorwasserstoff an und oxydiert das erhaltene Chlorhydrinden mit Bichromatmischung (Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunis Établissements Kuhlmann, Ch. Courtot und J. Krolikowski, *F. P.* 608 101 [1925]; Ch. Courtot und J. Krolikowski, *Compt. rend. Acad. Sciences* **182**, 320 [1926]). Aus Hydrozimtsäurechlorid erhält man α-Hydrindon durch intramolekulare Kondensation mittels Aluminiumchlorids in Benzol oder Petroläther (F. St. Kippnig, *Journ. chem. Soc. London* **65**, 485 [1894]; Ch. K. Ingold und J. F. Thorpe, ebenda **115**, 143 [119]; A. Haller und E. Bauer, *Ann. Chim.* [9] **16**, 340 [1922]; Ch. K. Ingold und H. A. Piggott, *Journ. chem. Soc. London* **123**, 1469 [1923]; P. Amagat, *Bull. Soc. chim. France* [4] **41**, 940 [1927]) oder mittels Eisenchlorids (E. Wedekind, *A.* **323**, 255 [1902]). β-Chlorpropionsäure kondensiert sich mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu α-Hydrindon (*I. G., F. P.* 631 003 [1927]).

$C_6H_4 \langle {CH_2 \atop CO} \rangle CH_2$

α-Hydrindon soll zur Darstellung von Riech- und Farbstoffen Verwendung finden (Comp. Nationale u. s. w.). Mit α-Isatinchlorid liefert es den indigoiden Farbstoff (s. nebenstehende Formel) (A. Felix und P. Friedländer, *Monatsh. Chem.* **31**, 55 [1910]). Kondensation mit Isatin: Chemische Werke Grenzach Akt.-Ges., Grenzach, *D. R. P.* 325 713 [1918]. Küpenfarbstoffe erhält *Kalle* (*D. R. P.* 242 220 [1910]) durch Kondensation von α-Hydrindon mit Derivaten des 2,3-Diketodihydro-(1)-thionaphthens.

$$C_6H_4 \langle {CO \atop CO} \rangle C = C \langle {CO \atop NH} \rangle C_6H_4$$

β-Hydrindon, β-Ketohydrinden, Indanon-(2). Nadeln (aus Alkohol). *Schmelzp.* 58°; Kp 220—225° (Zers.); mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform. Darstellung am zweckmäßigsten aus Inden. Durch Behandlung mit Bromwasser liefert es 2-Brom-1-oxy-inden (Nadeln vom *Schmelzp.* 128—130°), das mit alkoholischem Kali β-Hydrindon gibt (J. Read und E. Hurst, *Journ. chem. Soc. London* **121**, 2550 [1922]; L. S. Walters, *Journ. Soc. chem. Ind.* **46** T, 150 [1927]). Darstellung von Küpenfarben durch Kondensation mit Derivaten des 2,3-Diketodihydro-(1)-thionaphthens: *Kalle, D. R. P.* 242 220 [1910].

$C_6H_4 \langle {CH_2 \atop CH_2} \rangle CO$

α·γ-Diketohydrinden, Indandion-(1,3). Krystalle (aus Ligroin). *Schmelzp.* 129—131° (Zers.); leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, mit intensiv gelber Farbe in verdünnter Natronlauge oder Sodalösung. Zur Darstellung kondensiert man Phthalsäurediäthylester mit Essigester in Gegenwart von Natriumäthylat zu α·γ-Diketohydrinden-β-carbonsäureäthylester $C_6H_4 \langle {CO \atop CO} \rangle CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ und

$C_6H_4 \langle {CO \atop CO} \rangle CH_2$

zersetzt diesen mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme (W. WISLICENUS, *A.* 246, 349 [1888]; KAUFMANN, *B.* 30, 385 [1897]). Azofarbstoffe aus der Verbindung stellt die *BASF* (*D. R. P.* 241 630 [1911]; 241 723 [1910]) dar. Die mit diazotierten Aminoarylsulfonsäuren(carbonsäuren) gewonnenen Azofarbstoffe eignen sich zum Färben von Celluloseestern (*I. G., F. P.* 640 746 [1927]).

Methyl- und Dimethylindene finden sich in der Fraktion vom *Kp* 200—230° des Steinkohlenteers (J. BOES, *Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* 12, 84 [1902]; *B.* 35, 1762 [1902]), 4-Methylinden, Dimethylindene, 4-Methylhydrinden, 4,6-Dimethylhydrinden im Urteer (R. WEISSGERBER, *Brennstoff-Chem.* 5, 388 [1924]; O. KRUBER, *B.* 57, 1008 [1924]).

Literatur: M. COURTOT, Die Chemie des Indens, *Rev. gén. Sciences pures appl.* 34, 607 [1923].

G. Cohn.

Indicatoren sind Farbstoffe, deren Farbe Wasserstoffionen oder Hydroxylionen schon in sehr geringer Konzentration stark beeinflussen. Diejenige Konzentration der Wasserstoffionen, bei welcher die Farbe umschlägt, ist ein Maß für die Empfindlichkeit des Indicators.

Für einige der wichtigsten Indicatoren gibt die folgende Zusammenstellung auf Grund der Messungen von SALESSKY (*Ztschr. Elektrochem.* 10, 204 [1904]) und von FELS (*Ztschr. Elektrochem.* 10, 208 [1904]) an, bei welcher *H*·-Konzentration die daneben genannte Färbung eben zu beobachten ist.

Methylorange, rot	$1 \cdot 10^{-3}$	p-Nitrophenol, gelb	$2 \cdot 10^{-7}$	Lackmus, rot	$1 \cdot 10^{-5}$
„ gelb	$1 \cdot 10^{-5}$	Phenolphthalein, farblos	$1 \cdot 10^{-7}$	„ violett	$2 \cdot 10^{-7}$
p-Nitrophenol, farblos	$7 \cdot 10^{-7}$	„ rot	$1 \cdot 10^{-8}$	„ blau	$1 \cdot 10^{-8}$

Mit diesem Unterschied in ihrer Empfindlichkeit hängt die Verwendbarkeit der verschiedenen Indicatoren zusammen. Phenolphthalein eignet sich nicht zum Titrieren von schwachen Basen, z. B. Ammoniak, weil das bei der Neutralisation entstehende Salz hydrolytisch gespalten ist und die nach der „Absättigung" der Base in der Lösung vorhandenen wenigen *H*·-Ionen einen scharfen Farbenumschlag dieses zu empfindlichen Indicators verhindern. In solchen Fällen muß man bekanntlich das viel weniger empfindliche Methylorange anwenden. Umgekehrt ermöglicht der große Unterschied in der Empfindlichkeit, in Mischungen von Carbonat und Bicarbonat zunächst mit Phenolphthalein das Carbonat und darnach in derselben Lösung mit Methylorange das Bicarbonat zu bestimmen.

In gewandter Weise erklärte W. OSTWALD 1894 das Verhalten der Indicatoren auf Grund der Ionentheorie folgendermaßen: „Ein alkalimetrischer Indicator ist eine schwache Säure oder Base, deren Ion eine andere Färbung hat als die nicht dissoziierte Verbindung." Nach den Untersuchungen von BERNTHSEN, FRIEDLÄNDER und von HANTZSCH läßt sich aber jene Erklärung nicht aufrechterhalten und muß durch die bessere ersetzt werden: „Ein alkalimetrischer Indicator ist eine schwache Säure oder Base, welche infolge einer intramolekularen Umlagerung ihre Farbe ändert, sobald in der Lösung die Konzentration der Wasserstoffionen eine für jeden Indicator kennzeichnende Grenze überschreitet." Z. B. wandelt sich bei Dimethylaminoazobenzol die Azoform in einen chinonartigen Aufbau um, sobald die *H*·-Konzentration auf $1 \cdot 10^{-3}$ angestiegen ist, wobei die Färbung von Goldgelb in Fleischfarbe umschlägt.

Literatur: A. THIEL, Der Stand der Indicatorenfrage. Stuttgart 1911. — Bd. I, S. 164/5, „Acidität". — J. M. KOLTHOFF, Der Gebrauch von Farbindicatoren. 3. Aufl. Berlin 1926. *K. Arndt.*

Indigenfarbstoffe (*Ciba*) sind substantive Baumwollfarbstoffe. Sie lassen sich diazotieren und entwickeln. Hierher gehören Indigenblau B, BB, R, BBW und RW, -echtschwarz B sowie -schwarz B, NB, NG und NS. Vgl. Diazofarbstoffe (*Ciba*).

Ristenpart.

Indigo, künstlicher, Bis-indol-2,2'-indigo, ist reines Indigotin nebenstehender Konstitution. Es ist ein dunkelblaues Pulver, so gut wie unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, das beim Reiben Kupferglanz annimmt. Es krystallisiert aus Chloroform, Nitrobenzol, Anilin und Phenol und sublimiert beim Erhitzen. *Schmelzp.* 390—392°. Der Dampf ist feurig rot mit violettem Stich. Absorptionsspektrum: M. EDER, *Monatsh. Chem.* 24, 15 [1905]; C. W. SCHWALBE und H. JOCHHEIM, *B.* 41, 3798 [1908]; E. GRANDMOUGIN, *B.* 42, 4218 [1909]. Mit Hilfe von Lysalbin- oder Protalbinsäure kann Indigotin in kolloidale Form gebracht werden (R. MÖHLAU und M. R. ZIMMERMANN, *Chem. Ztrlblt.* 1903, I, 640; A. BINZ und K. SCHÄDEL, *B.* 45, 594 [1915]; *BASF, D. R. P.* 265 536, 274 970). Es bildet Salze mit 1 *Mol.* *HCl* sowie mit 1 und 2 *Mol.* H_2SO_4. Das Disulfat ist ein

krystallinisches, grünlich-braunschwarzes Pulver (*BASF, D. R. P.* 121 450). Über das Monosulfat s. A. BINZ und A. KUFFERATH, *A.* **325**, 200 [1902]; s. auch *M. L. B., D. R. P.* 272 223, 275 290. Beide Salze dissoziieren mit Wasser. Dasselbe gilt von dem mittels alkoholischer Natronlauge aus Indigotin gewonnenen Natriumsalz (*BASF, D. R. P.* 158 625; A. BINZ, *Ztschr. angew. Chem.* **19**, 1415 [1906]; P. FRIEDLÄNDER *B.* **41**, 1036 [1908]; A. BINZ und K. SCHÄDEL, *B.* **45**, 787, 791 [1912]). Salze und Doppelsalze mit Schwermetallen beschreiben K. KUNZ, *B.* **55**, 3688 [1922]; K. KUNZ und O. GÜNTHER, *B.* **56**, 2027 [1923]; H. KUHN und H. MASCHEMER, *B.* **61**, 118 [1928]. Kochen mit starker Alkalilauge spaltet Indigotin in Anthranilsäure und Indoxylaldehyd, die sich gegebenenfalls zu Chrysanilsäure

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown N = CH \cdot CH\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C_6H_4\end{matrix}$$

kondensieren können (P. FRIEDLÄNDER und E. SCHWENK, *B.* **43**, 1971 (1910]).

Die Reduktion des Indigos führt zu dem in weißen Nadeln krystallisierenden, alkalilöslichen Indigoweiß, Leukoindigo, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(OH) \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C - C\begin{matrix}\diagup C(OH) \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C_6H_4$, der sich schon an der Luft wieder zu Indigo oxydiert. Die Reduktion kann auf die verschiedenste Weise durchgeführt werden. Meist arbeitet man in Gegenwart von Alkalien, so mit Wasserstoff und Natronlauge mit Nickel als Katalysator (A. BROCHET, *D. R. P.* 325 562 [1913]), mit Eisen und Alkalilauge (*BASF, D. R. P.* 165 429, 171 785, 233 272), mit Eisenvitriol und Kalk oder Natronlauge, mit Eisenoxydul und Alkalilauge (*BASF, D. R. P.* 230 306), mit Zinkstaub und Ammoniak (W HOLTSCHMIDT, *D. R. P.* 231 325; s. auch *D. R. P.* 239 834, 254 983), mit Silicium und Alkalilauge (*M. L. B., D. R. P.* 262 833), mit Zinnchlorür oder Arsentrioxyd und Alkalilauge, mit Natriumhydrosulfit (E. GRANDMOUGIN, *Journ. prakt. Chem.* [2] **76**, 142 [1907]; *BASF, D. R. P.* 204 568; vgl. R. WEDEKIND & Co., Ürdingen, *D. R. P.* 275 121), ev. erst mit Eisen, dann mit Hydrosulfit (*Du Pont, A. P.* 1 657 869 [1924]), mit Glucose und Natronlauge, mit Eisenpentacarbonyl (*I. G., D. R. P.* 441 179 [1925]), mit trockenem Natriumäthylat (*Heyden, D. R. P.* 245 623), elektrolytisch (H. CHAUMAT, *D. R. P.* 223 143) in Gegenwart von Sulfiten (*M. L. B., D. R. P.* 139 567). In neutralem oder saurem Medium reduziert man mit Zinkstaub und Calciumchlorid, mit Zinkstaub und schwefeliger Säure (Hydrosulfit) (*BASF, D. R. D.* 204 568; F. A. EUSTIS, *A. P.* 1 535 152 [1922]), mit Titantrichlorid (E. KNECHT, *B.* **36**, 168 [1903]).

Die Theorie der Indigoreduktion (Indigoküpe) ist von A. BINZ und Mitarbeitern in zahlreichen Arbeiten untersucht worden (s. z. B. A. BINZ und K. SCHÄDEL, *B.* **45**, 586 [1912]). Über die Alkylierung des Indigoweiß s. E. GRANDMOUGIN und P. SEYDER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **174**, 758 [1922); W. MADELUNG, *B.* **57**, 241 [1924] u. a. m., über die Acylierung (Acetylierung, Benzoylierung): C. LIEBERMANN, *B.* **21**, 442 [1888]; derselbe und F. DICKHUT, *B.* **24**, 4131 [1891]; D. VORLÄNDER und B. DRESCHER, *B.* **34**, 1858 [1901]; *D. R. P.* 126 799; K. G. FALK und J. M. NELSON, *Journ. Amer. chem Soc.* **29**, 1739, 1744 [1907]; E. GRANDMOUGIN, *Compt. rend Acad. Sciences* **174**, 758 [1922]; W. MADELUNG, *Ztschr. angew. Chem.* **34**, 486 [1921]; *B.* **57**, 246 [1924]; H. POSNER und Mitarbeiter, *B.* **59**, 1799 [1926].

Indigoweiß ist nicht das einzige Reduktionsprodukt des Indigos. Mit Hydrazin und Natronlauge kann man den gelben Desoxyindigo, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C = C\begin{matrix}\diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C_6H_4$ (*Schmelzp.* 317°) erhalten (W. BORSCHE und R. MEYER, *B.* **54**, 2854 [1921]), mit Eisen und alkoholischer Salzsäure die Verbindung $C_{16}H_6ON_2$, d. i. $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ oder $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (W. MADELUNG und P. SIEGERT, *B.* **57**, 222 [1924]), mit alkalischer Hydrosulfitlösung bei 175–180° eine dunkelrote Substanz $C_{32}H_{22}O_4N_4$, die beim Kochen mit Alkalien in Chindolincarbonsäure $C_{16}H_{10}O_2N_2$ übergeht (E. GRANDMOUGIN und DESSOULAVY, *B.* **42**, 3637, Anm. [1909]; **43**, 3490, 3513 [1910]).

Die Oxydation des Indigotins mit Salpetersäure und Chromsäure führt zum Isatin (F. R. DIETZ & Co., *D. R. P.* 229 815), mit Chlor- oder Bromwasser zu dessen Halogenderivaten (O. L. ERDMANN, *Journ. prakt. Chem.* **19**, 330 [1840]; E. GRANDMOUGIN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **174**, 620 [1922]). Die Einwirkung von Bleisuperoxyd in siedendem Benzol liefert Dehydroindigo $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown N \diagup\end{matrix}C - C\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown N \diagup\end{matrix}C_6H_4$ (gelbrote Täfelchen; *Schmelzp.* 200–215°) (L. KALB, *B.* **42**, 3642, 3653 [1909]; **44**, 1455 [1911]; **45**, 2136 [1912]; *D. R. P.* 216 889, 217 477, 220 173; derselbe und J. BAYER, *B.* **45**, 2155 [1912]). Die Oxydation von Indigotin mit Kaliumpermanganat gibt etwas o-Benzoylenchinazolon $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO - N - C_6H_4 \\ \diagdown N = C - CO\end{matrix}$ (*Schmelzp.* 261°) (P. FRIEDLÄNDER und N. ROSCHDESTWENSKY, *B.* **48**, 1841 [1915]; *M. L. B., D. R. P.* 281 050; *BASF, D. R. P.* 287 373, 288 055). Oxydation mit Permanganat in Eisessig s. L. MARCHLEWSKI und L. G. RADCLIFFE, *Journ. prakt. Chem.* [2] **58**, 102 [1898]. Darstellung von Küpenfarben aus Indigo durch Oxydation in *konz.* Schwefelsäure s. *Ciba,*

D. R. P. 280 649. Die Einwirkung nitroser Gase auf Indigotin liefert interessante, noch das ganze Kohlenstoffskelett des Indigos enthaltende Verbindungen (TH. POSNER und G. ASCHERMANN, *B.* 53, 1925 [1920]).

Die Einwirkung der Halogene auf Indigo, zuerst von A. RAHTJEN untersucht, führt je nach den Versuchsbedingungen zu mono- bis hexasubstituierten Produkten. Am wichtigsten sind die Bromderivate. Zwar gelingt die Bromierung unter Umständen auch bei Gegenwart von Wasser (*M. L. B., D. R. P.* 149 941, 149 989, 161 463); doch ist es im allgemeinen erforderlich, dieses nach Möglichkeit auszuschließen. In Eisessig gelangt man zu 5-Brom- und 5,5'-Dibromindigo (A. RAHTJEN, *D. R. P.* 128 575; *M. L. B., D. R. P.* 144 249, 145 910, 149 940, 149 941, 149 989, 154 511). Arbeitet man in Nitrobenzol und bei höherer Temperatur, so ist der Verlauf wesentlich glatter, und man kommt zum Penta- und Hexabromindigo. Als Lösungsmittel werden auch *konz.* Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure u. s. w. vorteilhaft verwendet. Die Bromierung gelingt aber auch ohne jedes Lösungsmittel (*BASF, D. R. P.* 224 204; THE DOW CHEMICAL COMP., Midland, *A. P.* 1 431 606 [1920], 1 473 887 [1918]). Der Eintritt des Halogens erfolgt zunächst in die Stellung 5, dann 7, dann 4. Darstellung von 5, 7, 5', 7'-Tetrabromindigo s. G. ENGI, *Chem.-Ztg.* 32, 1178 [1908]; E. GRANDMOUGIN, *B.* **42**, 4408 [1909]; DANAILA, *Compt. rend. Acad. Sciences* **149**, 1383 [1909]; *Bayer, D. R. P.* 205 699, 228 137; *Ciba* 193 438, 208 471, 209 078; *M. L. B.* 224 810, 225 227, 230 596, 242 030; *BASF, D. R. P.* 229 304; *Monnet, D. R. P.* 365 447 [1918]. Darstellung von 4, 5, 7, 4', 5', 7'-Hexabromindigo: A. SCHMIDT und K. THRIESS; *M. L. B., D. R. P.* 225 227, 228 960, 229 351, 229 352, 231 407, 236 902, 236 903; E. GRANDMOUGIN, *B.* **43**, 937, 994 [1910]. Auf analogem Wege gelangt man zum 5, 7, 5', 7'-Tetrachlorindigo (*BASF, D. R. P.* 226 319, 237 262; OBEREIT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **150**, 282 [1910]; DANAILA, ebenda **149**, 1383 [1909]; E. GRANDMOUGIN und P. SEYDER, *B.* **47**, 2365 [1914]) und zum 5, 7, 5', 7'-Dichlordibromindigo (*Bayer, D. R. P.* 226 611; *BASF, D. R. P.* 237 262) sowie zum 4, 5, 4', 5'-Dichlordibromindigo (*BASF, D. R. P.* 234 961; E. GRANDMOUGIN und P. SEYDER, a. a. O.). Halogenderivate des Dehydroindigos s. *BASF, D. R. P.* 237 262, 239 314. Die niedriger substituierten Halogenindigos sind der Muttersubstanz sehr ähnlich; nur der 6, 6'-Dibromindigo ist rotviolett gefärbt. Er hat sich mit dem antiken Purpur als identisch erwiesen (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **42**, 765 [1909]; ETTINGER und P. FRIEDLÄNDER, *B.* **45**, 2074 [1912]). Tetrabromindigo ist erheblich grünstichiger und sehr viel chlorechter als Indigo selbst. Über Perbromide von Halogenindigo s. *M. L. B., D. R. P.* 224 809, 228 093; über Alkaliverbindungen von Halogenindigos s. *BASF, D. R. P.* 219 732.

Die Sulfurierung des Indigos führt bei Verwendung von Monohydrat oder schwach rauchender Schwefelsäure zur 5,5'-Disulfosäure, deren Natriumsalz man durch Ausfällen der Lösung mit Kochsalz und Neutralisieren mit Soda gewinnt (CRUM, BERZELIUS Jahresb. 4, 189 [1825]; *Kalle, D. R. P.* 143 141; *BASF, D. R. P.* 168 302; D. VORLÄNDER und PH. SCHUBARTH, *B.* 34, 1860 [1901]). Erhitzt man 100 Tl. Indigo mit 150—200 Tl. starker Handelsschwefelsäure auf 120—130°, so erhält man die Disulfosäure als feste Masse (B. W. GERLAND, *D. R. P.* 180 097). Sulfuriert man mit 50%igem Oleum bei 70—80°, so gelangt man zur Indigo-5, 7, 5' 7'-tetrasulfosäure, von TH. REISSIG zuerst erhalten (cf. P. JUILLARD, *Bull. Soc. chim. France* [3] 7, 619 [1892]; E. GRANDMOUGIN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **173**, 586 [1921]). Beide Präparate, früher sehr geschätzt, sind jetzt nur noch von geringer Bedeutung und von anderen Farbstoffen in den Hintergrund gedrängt worden.

Nitro- und Aminoderivate des Indigos sind ohne nennenswerte technische Bedeutung: *Ciba, D. R. P.* 221 531; *BASF, D. R. P.* 242 149; A. BAEYER, *B.* **12**, 1316, 1317 [1879]; P. FRIEDLÄNDER und P. COHN, *Monatsh. Chem.* **23**, 1006 [1902]; J. M. EDER, *Monatsh. Chem.* **24**, 13 [1903]; J. SCHWARZ *Monatsh. Chem.* **26**, 1253 [1905]; M. FREUND und A. WIRSING, *B.* **40**, 204 [1907]; E. GRANDMOUGIN und P. SEYDER, *B.* **47**, 2365 [1914]. Doch ist der 5, 7, 5', 7'-Tetrabrom-6, 6'-diaminoindigo im Handel (Cibabraun B).

Beim Kochen von Indigo mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid entsteht der rotgefärbte N,N'-Diacetylindigo (C. LIEBERMANN und F. DICKHUTH, *B.* **24**, 4131 [1891]). Kochen von Indigo mit Essigsäureanhydrid und etwas *konz.* Schwefelsäure liefert Tetraacetylindigweiß (TH. POSNER, *B.* 59, 1799 [1926]), das man auch aus dem N,N'-Diacetylindigo durch Kochen mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid gewinnen kann. Diacetylindigo verbindet sich mit Disulfiten (*I. G., D. R. P.* 445 566 [1925]).

Wichtige Verbindungen erhält man aus Indigo bei der Einwirkung von Benzoylchlorid. Beim Kochen von Indigo mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung entsteht zuerst N,N'-Dibenzoylindigo (violette Blättchen; *Schmelzp.* 257°), bei langdauernder Einwirkung Tetrabenzoylindigweiß (weiße

Prismen; *Schmelzp.* 242–243°) (TH. POSNER, *B.* **59**, 1799 [1926]; vgl. G. HELLER, *B.* **36**, 2764 [1903]). Erhitzt man Indigo direkt mit Benzoylchlorid auf 220–230°, so entsteht ein farbloses, chlorhaltiges Produkt der Formel $C_{30}H_{17}O_3N_2Cl$, der sog. DESSOULAVY-Körper (*Schmelzp.* 242°) (E. DESSOULAVY, Dissertation Neuchâtel 1909; *M. L. B.*, *D. R. P.* 254 734; TH. POSNER, *B.* **59**, 1818 [1926]; TH. POSNER und W. ZIMMERMANN, *B.* **62**, 2150 [1929]). Er gibt beim Erhitzen sowie bei längerer Einwirkung von kalter *konz.* Schwefelsäure einen gelben Küpenfarbstoff (Indigogelb; *Schmelzp.* 350°; rotviolette Küpe), beim Erwärmen mit *konz.* Schwefelsäure ein zweites Indigogelb (*Schmelzp.* 284°; orangegelbe Küpe). Eine gelbe, nicht verküpbare Verbindung bildet sich beim Erhitzen von Indigo mit Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid und Zinkchlorid. Diese Substanzen sind Gegenstand der *D. R. P.* von *M. L. B* : 244 226, 247 154, 247 155, 250 744, 254 567, 254 734, 279 196, 312 601. Ihre Konstitution ist von TH. POSNER und Mitarbeitern aufgeklärt worden (s. o.). Größere praktische Bedeutung kommt aber einem Farbstoff zu, der beim Erhitzen von Indigo mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Naturkupfer *C* in Nitrobenzol entsteht (*Ciba*, *D. R. P.* 259 145; *F. P.* 434 828; *E. P.* 29368 [1910]; *A. P.* 994 988, 1 026 574). Seine Formel ist Bd. III, 436, bei Cibagelb G angegeben (TH. POSNER und R. HOFMEISTER, *B.* **59**, 1802, 1827 [1926]; s. auch G. ENGI, *Ztschr. angew. Chem.* **27**, I, 144, B. WUTH, *Chem.-Ztg.* **35**, 667 [1911]). Letzteres ist ein Bromderivat, das echteste und schönste Küpengelb für Wolle (*Ciba*, *D. R. P.* 246 837; *E. P.* 8900 [1911]; *A. P.* 997 766). Cibagelb 5 R ist ein Reduktionsprodukt des Cibagelb G (*Ciba*, *D. R. P.* 257 973; *E. P.* 9940 [1912]; *A. P.* 1 074 850).

Phenylessigsäurechlorid kondensiert sich mit Indigo zu einer in roten Blättchen krystallisierenden Substanz, die kein Küpenfarbstoff ist (s. nebenstehende Formel) (*Ciba*, *D. R. P.* 260 243; *F. P.* 442 948; *E. P.* 8421 [1912]; *A. P.* 1 043 682), aber auf Substraten niedergeschlagen werden kann (Lackrot B; *Ciba*, *D. R. P.* 254 684). Halogenderivate s. *Ciba*, *D. R. P.* 254 622. Kondensationsprodukte von Indigo mit Phenylessigester und Malonester s. TH. POSNER, *D. R. P.* 281 998; derselbe und G. PYL, *B.* **56**, 31 [1923]; derselbe und W. KEMPER, *B.* **57**, 1311 [1924]).

Indigodianil s. E. GRANDMOUGIN und E. DESSOULAVY, *B.* **40**, 36 [1907]; **42**, 3636, 4401 [1909]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **174**, 1175 [1922].

Kondensationsprodukte aus Indigo und Aldehyden oder Ketonen unbekannter Konstitution s. *BASF*, *D. R. P.* 120 318; *Consortium*, *D. R. P.* 310 197 [1917]; *I. G.*, *D. R. P.* 438 841 [1924].

Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Indigo s. F. SACHS und H. KANTOROWICZ, *B.* **42**, 1565 [1909].

Geschichtliches. Die prozentische Zusammensetzung des Indigos wurde von W. CRUM (Phil. Ann. 5, 81) festgestellt, seine Molekulargröße $C_{16}H_{10}O_2N_2$ 1879 von E. V. SOMMARUGA (*A.* **195**, 312) durch Bestimmung der Dampfdichte (vgl. W. VAUBEL, *Chem. Ztschr.* **25**, 725 [1901]; *Ztschr. Farbenind.* **1**, 39 [1902]; L. MAILLARD, *Compt. rend. Acad. Sciences* **134**, 470 [1902]). Die richtige Konstitutionsformel verdankt man A. BAEYERs genialen Untersuchungen (*B.* **16**, 2204 [1883]), nachdem in den Jahren 1868–1882 zahlreiche Indigoformeln aufgestellt und immer wieder verworfen worden waren. Vor BAEYER waren von Tatsachen, die für die Aufklärung des Baues des Indigomoleküls von erheblicher Wichtigkeit waren, bekannt, daß der Farbstoff bei der Destillation Anilin liefert (O. UNVERDORBEN, *Poggendorf Ann.* 8, 397 [1826]), daß er beim Kochen mit Kalilauge neben Anilin Anthranilsäure (J. FRITSCHE, *A.* **36**, 84 [1840]; **39**, 83 [1841]), bei der Oxydation Isatin $C_8H_5O_2N$ liefert (O. E. ERDMANN, *Journ. prakt. Chem.* **24**, 1 [1841]; LAURENT, *Journ. prakt. Chem.* **25**, 434 [1842]) und mit *konz.* Salpetersäure Nitrosalicylsäure und Pikrinsäure. Aus all diesen Beobachtungen ergibt sich mit Sicherheit, daß dem Indigo die nebenstehende Atomgruppierung eigen sein muß. Es gelang BAEYER und A. EMMERLING 1870 (*B.* **3**, 514), das aus Indigo erhaltene Isatin in den Farbstoff zurückzuführen, indem sie es mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid verwandelten und dieses reduzierten. Vollständig wurde diese Synthese aber erst 1878, als es glückte, das Isatin aus Phenylessigsäure aufzubauen. Siehe auch die Synthese des Isatins aus o-Nitrobenzoesäure von L. CLAISEN und J. SHADWELL, *B.* **12**, 350 [1879]. Das Indol ist die Muttersubstanz des Isatins und Indigos, wie BAEYER erkannte. Es erhielt seinen Namen von dieser Beziehung (BAEYER und C. A. KNOP, *A.* **140**, 4 [1866]). 1868 stellte es BAEYER durch Zinkstaubdestillation von reduziertem Indigo dar (*B.* **1**, 17 [1868]; *A.* **140**, 296 [1866]), während es umgekehrt durch Oxydation mit Ozon in den Farbstoff zurückgeführt werden kann (M. NENCKI, *B.* **8**, 725 [1875]). Daß nun im Indigo 2 *Mol.* Indol bzw. Isatin miteinander verkettet sind, ergibt sich aus der außerordentlichen Leichtigkeit, mit der Indoxyl – schon durch Einwirkung des Luftsauerstoffs – in Indigo übergeht. Auch Indoxyl war von BAEYER – aus o-Nitrozimtsäure über o-Nitrophenylpropiolsäureester, Isatogensäureester und Indoxylsäure – künstlich gewonnen worden (*B.* **14**, 1744 [1881]; **15**, 56 [1882]; **16**, 2189 [1883]). In der Tat gelingt es, aus einem Komplex, der das gesamte Kohlenstoffskelett des Farbstoffs enthält, nämlich aus dem o-Dinitro-diphenylacetylen, den Indigo aufzubauen (A. BAEYER, *B.* **15**, 50 [1882], *BASF*, *D. R. P.* 19266).

Die erste Indigosynthese (1870) stammt von A. EMMERLING und C. ENGLER (*B.* **3**, 885; vgl. *B.* **9**, 1106, 1422 [1876]). Sie erhielten den Farbstoff in Spuren aus o-Nitroacetophenon bei der Destillation mit Zinkstaub und Natronkalk. Dann gewann ihn durch Oxydation von Indol NENCKI 1875 (*B.* 8, 727). Diese Darstellung ist, seitdem Indol aus Steinkohlenteer in größerer Menge isoliert worden ist (*D. R. P.* 223 304), sehr wesentlich verbessert worden (*BASF*, *D. R. P.* 130 629, 132 405; H. PAULY und K. GUNDERMANN, *B.* **41**, 4002 [1908]; CH. PORCHER, *Bull. Soc. Chim. France* [4] **5**, 526 [1908]; GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG G. M. B. H., *D. R. P.* 230 542; R. WEISSGERBER, *B.* **46**, 658 [1913]). Dann folgte die BAEYERsche Synthese aus Isatin (s. o.). BAEYER verdankt man auch die ersten in der Technik ausgeführten Synthesen, die zur Erzeugung des Farbstoffs eine Zeitlang dienten, nämlich die Darstellung aus o-Nitrophenylpropiolsäure (1880; *D. R. P.* 11857, 12601)

und aus o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon (1882; *BASF, D. R. P.* 19768; s. u.). K. HEUMANN gelang es 1890, im Phenylglycin (*B.* **23**, 3043, 3431; K. HEUMANN und F. BACHOFEN, *B.* **26**, 225 [1893]; *Journ. prakt. Chem.* **43**, 111 [1891]; A. BIEDERMANN und R. LEPETIT, *B.* **23**, 3289 [1890]; L. LEDERER, *Journ. prakt. Chem.* **42**, 383 [1890]) und der *BASF* 1897 in der gleichfalls zuerst von HEUMANN vorgeschlagenen (*B.* **23**, 3431) Phenylglycin-o-carbonsäure ein geeignetes, ergiebiges Ausgangsmaterial für die technische Fabrikation zu finden. Bei beiden Verfahren stellt man Indoxyl bzw. Indoxylsäure als intermediäres Produkt aus den Glycinderivaten durch Alkalischmelze dar. Es ist ein eigenartiger Zufall, daß die wichtigste technische Indigosynthese vom Anilin ausgeht, dem Stoff, der zuerst aus Indigo (1826) erhalten worden war. Brauchbar wurde das HEUMANNsche Verfahren aber erst, als man im Natriumamid ein geeignetes Kondensationsmittel gefunden hatte (J. PFLEGER, *Scheideanstalt, D. R. P.* 137 955). Der Erwerb des betreffenden Patents setzte die *M. L. B.* in die Lage, die Fabrikation des künstlichen Indigos aufzunehmen. Das wesentlich kompliziertere Verfahren der *BASF*, welches von der Anthranilsäure ausgeht, ist unter H. BRUNCKs Leitung in 20jähriger mühevollster Arbeit ausgebaut worden. Es erforderte zur Gewinnung der notwendigen Zwischenprodukte die Gründung ganzer Industrien (Darstellung von Chlor, Darstellung von Chloressigsäure, Oxydation von Naphthalin mit SO_3 nach SAPPERs Verfahren unter Mitwirkung von Quecksilber als Kontaktsubstanz, Regenerierung der hierbei abfallenden SO_2 zu SO_3 nach dem Kontaktverfahren; s. H. BRUNCK, *B.* **33**, Sonderheft LXXI [1900]). Seit 1897 brachte die *BASF*, seit 1901 *M. L. B.* den künstlichen Indigo in den Handel. Wie seinerzeit zwischen Waid und Indigo, so entspann sich jetzt zwischen dem Natur- und dem Kunstprodukt ein Konkurrenzkampf, der mit dem unbestrittenen Siege des letzteren endete, weil die Vorteile in seiner Anwendung und der geringere Preis langsam, aber sicher augenfällig wurden. In seinem Verlauf erinnert dieser Wettstreit an die Verdrängung des Krapps durch das Alizarin. Bei Einführung des künstlichen Indigos hatte man nicht nur die indischen Pflanzer zu bekämpfen, welche mit allen erdenklichen Mitteln (Verbesserung der Kultur und Darstellungsverfahren) das Naturprodukt konkurrenzfähig zu machen versuchten, und die holländischen und englischen Händler, sondern auch die Abneigung der Färber und zum Teil auch der Behörden – manche Militärbehörden untersagten die Verwendung des künstlichen Farbstoffs.

Ein weiteres technisches, sehr ingeniöses Indigoverfahren rührt von T. SANDMEYER (*Geigy*) her (s. u.), erwies sich aber dem der *BASF* und der *M. L. B.* nicht als ebenbürtig.

Darstellung. Es sind zahlreiche Synthesen des Indigos bekannt, herrührend von A. BAEYER und vielen anderen Forschern. Hier müssen wir uns auf die Beschreibung derjenigen Verfahren beschränken, die für die technische Fabrikation von Wichtigkeit waren oder sind. Zur Zeit wird Indigo in allen Staaten ausschließlich aus Phenylglycin gewonnen.

1. Synthese aus o-Nitro-phenylpropiolsäure (A. BAEYER, *B.* **13**, 3254 [1880]; *D. R. P.* 11857, 11858, 12601, 14997). Ausgangsmaterial ist o-Nitrozimtsäure, die entweder durch Nitrierung von Zimtsäure oder aus o-Nitrobenzaldehyd nach der PERKINschen Reaktion gewonnen wird. Ihr Dibromid liefert mit alkoholischem Kali o-Nitrophenylpropiolsäure. Diese kurz Propiolsäure genannte Verbindung geht bei Behandlung mit Reduktionsmitteln (Traubenzucker, xanthogensaures Natrium) bei Gegenwart alkalischer Agenzien (am besten Borax) in Indigo über:

$$C_6H_5\cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5\cdot CHO \rightarrow C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2H \searrow$$

$$C_6H_5\cdot CH_3 \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NO_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CHO\\NO_2\end{cases} \nearrow \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CH:CH\cdot CO_2H\\NO_2\end{cases} \rightarrow$$

$$C_6H_4\begin{cases}CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H\\NO_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}C\vdots C\cdot CO_2H\\NO_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO\\NH\end{cases}C:C\begin{cases}CO\\NH\end{cases}C_6H_4.$$

Die Propiolsäure wurde von der *BASF* in den Handel gebracht und besonders zur Erzeugung des Farbstoffs auf der Faser benutzt (Propiolsäuredruck, *D. R. P.* 14997, 15516). Das so erzeugte Blau konnte aber seines hohen Preises wegen den natürlichen Farbstoff nicht verdrängen. Die Synthese hat 2 erhebliche Mängel. Erstens liefert die Nitrierung der Zimtsäure höchstens 70%, meist weniger o-Nitrozimtsäure, während die anfallende p-Nitrozimtsäure dem eigentlichen Zweck verlorengeht (sie kann zur Darstellung von p-Nitrobenzaldehyd dienen). Auch der o-Nitrobenzaldehyd stellt sich zu teuer. Zweitens verläuft die Überführung der Propiolsäure in den Farbstoff nicht quantitativ, da ein Teil der Säure in Isatin übergeht. Noch heute aber benutzt man Propiolsäure zu einem äußerst scharfen Nachweis von Traubenzucker im Urin. Sie wird zu diesem Zweck von *Merck* in Tablettenform in den Handel gebracht.

2. Synthese aus o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon. Diese Verbindung erhält man durch Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton mittels etwas Alkalilauge (A. BAEYER und U. DREWSEN, *B.* **15**, 2856 [1882]; *BASF, D. R. P.* 19768) oder alkalisch reagierender Salze (Natriumsulfit, Trinatriumphosphat (*Monnet, D. R. P.* 146 294). Sie wird durch Alkalien in Indigo übergeführt:

$$C_6H_5\cdot CH_3 \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NO_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CHO\\NO_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\\NO_2\end{cases} \rightarrow \text{Indigo.}$$

Auch dieses von *Monnet* eine Zeitlang ausgeführte Verfahren stellt sich zu teuer. Die Verbindung des Ketons mit Natriumbisulfit wurde von *Kalle* unter dem Namen Indigosalz in Pastenform in den Handel gebracht (*D. R. P.* 73377), um wie die Propiolsäure im Zeugdruck Verwendung zu finden (*Kalle, D. R. P.* 105 630, 108 722, 109 800). Der Farbstoff wurde auf der Faser mit heißer

Natronlauge entwickelt, wobei eine unerwünschte Mercerisierung nicht vermieden werden konnte. Der nach dem Verfahren gewonnene Indigo war zu teuer, die Ausbeute an Farbstoff ungenügend. Auch war das Keton lichtempfindlich (s. E. FISCHER, *Chem.-Ztg.* **17**, 1069 [1893]; W. SMITH, *Journ. Soc. chem. Ind.* **12**, 988 [1895]).

3. Synthese aus Phenylglycin-o-carbonsäure. Ausgangsmaterial ist das aus Naphthalin billigst erhältliche Phthalsäureanhydrid, das in bekannter Weise in Phthalimid verwandelt wird. Aus ihm gewinnt man durch Einwirkung von Hypochloriten Anthranilsäure (Bd. **II**, 233). Letztere wird nach 2 ungefähr gleichwertigen Verfahren in Phenylglycin-o-carbonsäure übergeführt, nämlich entweder durch Kondensation mit Chloressigsäure (*BASF, D. R. P.* 85071) oder durch Behandlung mit Formaldehyd und Natriumcyanid und Verseifung der entstandenen Phenylglycinnitril-o-carbonsäure (F. BENDER; *Leonhardt, D. R. P.* 117 924; *BASF, D. R. P.* 158 346):

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\NH_2\end{cases} + NaCN + CH_2O \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\NH \cdot CH_2 \cdot CN\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H.\end{cases}$$

Aus der Phenylglycin-o-carbonsäure erhält man durch Alkalischmelze fast quantitative Ausbeuten an Indoxylcarbonsäure (Indoxylsäure) (KNIETSCH, SEIDEL; *BASF, D. R. P.* 56273, 85071), u. zw. zweckmäßig mit Natron bei 235–265°, oder Indoxyl, dieses am besten mit Kali bei 280–290° (*D. R. P.* 85071). Beide Substanzen kann man ev. mit Säuren in freier Form abscheiden (*BASF, D. R. P.* 85494). Sie geben bei der Oxydation mit Luft den Farbstoff:

$$C_{10}H_8 \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>NH \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\NH_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H\end{cases} \rightarrow$$

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\NH\end{cases}\!\!>CH \cdot CO_2H \text{ bzw. } C_6H_4\begin{cases}CO\\NH\end{cases}\!\!>CH_2 \rightarrow \text{Indigo.}$$

Phthalsäureanhydrid s. Phthalsäure.

Phthalimid (F. WINTELER, *Chem.-Ztg.* 32, 602 [1902]). Man leitet in geschmolzenes Phthalsäureanhydrid Ammoniak ein, die Temperatur von anfänglich 170° allmählich auf 240° steigernd. Absolute Trockenheit ist nicht notwendig. Ein Ansatz von 650 *kg* Anhydrid ist in 18h fertig. Ausbeute ist quantitativ. *Schmelzp.* des Phthalimids 238°.

Anthranilsäure (*BASF, D. R. P.* 55988). Darstellung s. Bd. **II**, 233.

Phenylglycin-o-carbonsäure. *a)* Chloressigsäureverfahren (*BASF, D. R. P.* 127 178; 56273). Man bringt 137 *kg* Anthranilsäure mit 30 *l* Wasser und 120 *kg* Natronlauge (40° *Bé*) in Lösung, läßt bei niedriger Temperatur eine Lösung von 116 *kg* chloressigsaurem Natrium in 200 *l* Wasser zufließen und erwärmt mehrere Tage auf etwa 40°. Es scheidet sich das saure Natriumsalz der Anthranilsäure, fast unlöslich in kaltem Wasser, aus.

b) Formaldehydverfahren (*Leonhardt, D. R. P.* 120 105). Man löst 13,7 *kg* Anthranilsäure als Chlorhydrat in etwa 100 *kg* Wasser, gibt eine Lösung von 6,7 *kg* 100%igem Cyankalium hinzu und 7,5 *kg* 40%ige Formaldehydlösung. Das abgeschiedene Nitril wird durch Kochen mit etwa 30 *l* Natronlauge (30%ig) verseift. Ausbeute über 96% der Theorie. Nach einer Modifikation dieses Verfahrens (H. BUCHERER, *D. R. P.* 157 909; *Z. Farben* **1**, 70 [1902]) stellt man erst aus Formaldehyd und Natriumbisulfit das sog. oxymethylensulfosaure Natrium, $OH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$, her und aus diesem mit Anthranilsäure das methyl-anthranil-ω-sulfosaure Natrium: $C_6H_4\begin{cases}NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na\\CO_2Na\end{cases}$ das man dann mit Cyankalium umsetzt u. s. w., alles Reaktionen, die nahezu quantitativ verlaufen und keine Isolierung der Zwischenprodukte erfordern.

Ob das Chloressigsäureverfahren oder das Formaldehydverfahren anzuwenden ist, hängt lediglich vom Preise der zu benutzenden Chemikalien ab (vgl. A. REISSERT, *Ztschr. angew. Chem.* **17**, 487 [1904]). *Schmelzp.* der Phenylglycin-o-carbonsäure 207° (Zers.).

Indoxylschmelze. Nach dem *D. R. P.* 152 548 der *BASF* werden 195 *kg* Phenylglycin-o-carbonsäure mit 400 *kg* Wasser angeteigt. Dazu gibt man ein Gemisch von 1300 *kg* Kalilauge und 850 *kg* Natronlauge, beide 30° *Bé* stark, dampft im Vakuum ein und erhitzt die Masse auf 250°, bis die Indoxylbildung vollendet ist. Die Masse muß völlig homogen und gleichmäßig gelb gefärbt, frei von weißen Punkten sein (vgl. *BASF, D. R. P.* 85071). Zweifellos wurde später die Schmelze mit Natriumamid ausgeführt, wie es weiter unten beim Phenylglycinverfahren beschrieben wird. Schließlich wird die Schmelze in Wasser gelöst und der Farbstoff mit Luft ausgeblasen.

Das klug ersonnene und vorzüglich ausgearbeitete Verfahren wurde lange von der *BASF* ausgeführt. Es war völlig auf die Bedürfnisse dieser Fabrik zugeschnitten und wurde zu einer Zeit ausgearbeitet, als man eine technische Verwertung des Phenylglycinverfahrens noch nicht für möglich hielt. Die Ausbeuten sind bei den einzelnen, allerdings zahlreichen Verfahren recht gut.

Die Indoxylsäure kam eine Zeitlang als „Indophor" in den Verkehr, um im Zeugdruck gebraucht zu werden (*BASF, D. R. P.* 85071, 85494). Aus der Indoxylschmelze kann man durch Oxydation Isatin gewinnen.

4. Synthese aus β-Anilino-äthylalkohol. Ausgangsstoffe sind Anilin (Bd. **I**, 464) und Äthylenchlorhydrin (Bd. **I**, 756), aus denen man durch Erhitzen bei Gegenwart von Wasser β-Anilinoäthylalkohol gewinnt (*BASF, D. R. P.* 163 043). Dieser gibt in der Alkalischmelze Indoxyl (*BASF, D. R. P.* 171 172), wobei als Zwischenprodukt jedenfalls Phenylglycin entsteht:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 \cdot NO_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH_2 \\ CH_2 : CH_2 \rightarrow CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot OH \end{array}\right\rangle \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \rightarrow$$

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \rightarrow C_6H_4 \langle {}^{CO}_{NH} \rangle CH \rightarrow \text{Indigo.}$$

β-Phenyläthylalkohol. Man kocht 186 Tl. Anilin und 80 Tl. Äthylenchlorhydrin mit 200 Tl. Wasser 2 h lang, macht alkalisch und treibt unverändertes Anilin mit Wasserdampf ab. Öl. *Kp* 286° (*korr*); Kp_{17} 167°; D^0 1,110.

Indoxylschmelze. Man verschmilzt in einem Kessel 800 *kg* Ätzkali und 1600 *kg* Ätznatron bei etwa 350°, so daß alles Wasser entweicht, gibt 450 *kg* fein gepulverten Kalk hinzu, erniedrigt die Temperatur auf 232–236°, füllt den Kessel mit Wasserstoff und pumpt etwa 300 *l* Anilinoäthylalkohol ein. Dann wird 2 h bei 240–245° gerührt. Es entweicht Wasserstoff (etwa 100 m^3), der komprimiert wird. Dann läßt man die Schmelze in 30 m^3 kaltes Wasser einlaufen, dessen Temperatur infolgedessen auf etwa 56° steigt, und bläst den Farbstoff mit Luft aus. Ausbeute 160 *kg*, d. s. 63% der Theorie. Das verwendete Ätzkali darf höchstens 5‰ Pottasche enthalten. Die alkalische Lauge wird in einem Mehrfachverdampfer konzentriert. Etwa vorhandenes Carbonat scheidet sich dabei vollständig ab. Die Alkaliverluste betragen bei jeder Operation nur 2–3%.

Diese Fabrikation wurde von der *BASF* längere Zeit als Geheimverfahren ausgeführt. Sie hat schon 1912 etwa 3000 *kg* Indigo pro Tag auf diese Weise hergestellt, eine Tatsache, die erst während des Weltkrieges an die Öffentlichkeit gelangte.

5. Synthese aus Phenylglycin (Anilinoessigsäure) (K. Heumann, *B.* **23**, 3043 [1890]; *D. R. P.* 54626; H. Brunck, *B.* **33**, Sonderheft, LXXI [1900]). Dieses Verfahren ist z. Z. das einzige, das zur Fabrikation des Farbstoffes dient. Ausgangsmaterial ist Anilin, das in Phenylglycin übergeführt wird. Es gibt in der Alkalischmelze durch intramolekulare Kondensation Indoxyl, das wie oben zu Indigo oxydiert wird:

$$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 \cdot NO_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \rightarrow C_6H_4 \langle {}^{CO}_{NH} \rangle CH_2 \rightarrow \text{Indigo.}$$

Man sieht, daß hier nur wenig Zwischenstufen zur Erzeugung des Farbstoffes nötig sind und daß auch die Alkalischmelze einfacher als beim Verfahren 4 verläuft, weil keine Oxydation, sondern nur Wasserentziehung nötig ist, um Indoxyl zu bilden, ähnlich wie beim Verfahren mit Phenylglycin-o-carbonsäure.

Zur Darstellung von Phenylglycin kondensiert man Anilin mit Chloressigsäure in Gegenwart von Soda in wässeriger Lösung (F. Schwebel, *B.* **10**, 2046 [1877]; A. Hausdörfer, *B.* **22**, 1777 [1889]; C. A. Bischoff und A. Hausdörfer, *B.* **23**, 1987 [1890]). Als Nebenprodukte können etwas Anilinodiessigsäure, $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$, und Anilinoessigsäureanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, entstehen. Ein zweites Verfahren (vgl. unter Nr. 3) beruht auf der Einwirkung von Formaldehyd und Kaliumcyanid auf Anilin, wobei Phenylglycinnitril Zwischenprodukt ist:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + CH_2O + KCN = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$$

(F. Bender; *M. L. B.*, *D. R. P.* 135 332; vgl. H. Bucherer und A. Grolée, *B.* **39**, 987 [1906]). Unerwünschte Nebenprodukte treten bei diesem Verfahren nicht auf. Man mischt unter guter Kühlung 75 Tl. 40%iger Formaldehydlösung mit einer wässerigen Lösung von 50 Tl. 98%igem Kaliumcyanid und gibt 93 Tl. Anilin und so viel Alkohol hinzu – er kann bei sehr energischem Rühren auch weggelassen werden –, daß eine homogene Lösung entsteht. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man den Alkohol ab, dampft die Lösung des Phenylglycinkaliums ein und zerlegt das Salz durch Säure. Auch hier wird empfohlen (vgl. S. 238), erst aus Anilin, Formaldehyd und Natriumbisulfit anilinomethansulfosaures Natrium, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$, herzustellen und dieses in wässeriger Lösung mit Alkalicyanid umzusetzen (vgl. J. Martinet, *Chim. et Ind.* **13**, 531 [1924]; R. Lepetit ebenda **14**, 852 [1925]). Ob das Chloressigsäure- oder das Formaldehydverfahren vorzuziehen ist, hängt vom Preise der Rohstoffe ab. Die Verfahren sind einander ebenbürtig. In den Vereinigten Staaten scheint das Formaldehydverfahren allmählich das ältere Chloressigsäureverfahren zu verdrängen. Man kann schließlich auch aus Acetylentetrachlorid oder Trichloräthylen mit Anilin und Kalkmilch Phenylglycin herstellen (British Dyestuffs Corp. Ltd., London, *D. R. P.* 436 620 [1920]; vgl. Bd. **I**, 161). Doch ist diese Darstellung des erheblichen Chlorverbrauches wegen nicht konkurrenzfähig.

Die Alkalischmelze des Phenylglycins nach dem ursprünglichen Verfahren von HEUMANN gab keine genügenden Ausbeuten, besonders weil bei der hohen Temperatur der Schmelze ein erheblicher Teil des Indoxyls zerstört wurde (vgl. W. HENTSCHEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] 57, 198 [1898]). Zum großen Teil konnte man seine Mängel beseitigen (*BASF, D. R. P.* 179 933), indem man ein Gemisch von Ätzkali und Ätznatron, das niedriger als die Komponenten schmilzt, und völlig wasserfreie Materialien unter Zusatz von Kalk verwandte. Auch dann ist aber die Reaktionstemperatur noch etwa 300⁰ hoch. Später führte man die Schmelze bei Gegenwart von Natriumamid nach dem Verfahren der *Scheideanstalt* (J. PFLEGER, *D. R. P.* 137 955) durch. Diese Verbesserung war entscheidend für den Sieg des Phenylglycinverfahrens über alle anderen Indigosynthesen. Bei Gegenwart von Natriumamid erfolgt die Indoxylbildung schon bei 180—210⁰. Das Amid bindet ferner unter Zerfall in Ammoniak und Natron das bei der Kondensation entstehende Reaktionswasser, welches beim ursprünglichen Verfahren immer einen Teil des Phenylglycinalkalis in Anilin und glykolsaures Alkali spaltete. Das entweichende Ammoniak hält ferner den Sauerstoff von der Schmelze fern. Dadurch wird eine sonst teilweise auftretende Oxydation des Indoxyls zu Isatin verhindert, welches sich seinerseits mit Indoxyl zu Indirubin I kondensiert. Nicht völlig kann man aber eine Selbstkondensation des Indoxyls unterdrücken. Sie führt zu der Verbindung II, die bei der Aufarbeitung der Schmelze etwas Indoxylrot III gibt. Auch etwas Indol wird

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{=}C\langle{}^{CO}_{C_6H_4}\rangle NH \quad (I), \qquad C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{=}C\langle{}^{CH_2}_{C_6H_4}\rangle NH \quad (II), \qquad C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{=}C\langle{}^{CH}_{C_6H_4}\rangle N \quad (III)$$

in der Schmelze gebildet. Eine Zeitlang hat man das Natriumamid erst während des Prozesses hergestellt, indem man in das geschmolzene Kali-Natron-Gemisch nach Einleiten von Ammoniak das Metall in Blöcken eintrug. Später ging man zur Verwendung fertigen Natriumamids über, das nach dem *D. R. P.* 117 623 der *Scheideanstalt* durch Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes Natrium bei 170⁰ gewonnen wird. *Schmelzp.* des Amids ist 210⁰ (*Chem.-Ztg.* 42, 187 [1918]). Es ist wichtig, das Kaliumsalz, nicht das Natriumsalz des Phenylglycins, trocken und feingepulvert zu verwenden. Man schmilzt 1000 *kg* Ätzkali und 1000 *kg* Ätznatron in einem mit Rührwerk versehenen Druckkessel zusammen und entwässert das Gemisch völlig bei etwa 350⁰. Dann trägt man bei etwa 100⁰ etwa 160—170 *kg* Natriumamid ein und schließlich etwa 425 *kg* Phenylglycinkalium, letzteres unter 4—5 *Atm.* Druck direkt aus der Mühle. Durch diesen Trick wird das lästige Schäumen verhindert. Hält man den Druck durch Drosselung des Ammoniakventils aufrecht, so ist die Schmelze in etwa 3^h beendet. Ohne Druck nimmt sie etwa 10^h in Anspruch. Das Ammoniak wird natürlich wieder zur Fabrikation von Natriumamid gebraucht.

Die Schmelze sieht rotbraun, glänzend und homogen aus. Man läßt sie in dünnem Strahl in ein Gemisch von Wasser und Eis (etwa 4000 *kg*) fließen, so daß die Temperatur unter 50⁰ bleibt, und bläst nach erfolgter Lösung durch Düsen Luft in die Lösung, bis ein Probeversuch zeigt, daß aller Indigo ausgefällt ist. Der Farbstoff wird in Eisenfilterpressen auf Baumwollfiltern gesammelt und so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser weniger als 0,2% feste Bestandteile enthält. Die Ausbeute erreicht 90% der Theorie (vgl. F. THOMAS und W. BLOXAM, *Journ. chem. Soc. London* 95, 842 [1909]; PERKIN, ebenda 95, 842 [1909]). Beim Eindampfen der verdünnten Lauge fällt zuerst etwas Phenylglycinnatrium aus, das wieder in den Betrieb geht. Hat man dann im Vakuum auf 50% verdampft, so scheidet sich Natriumcarbonat aus, das zum Neutralisieren neuer Chloressigsäure dient. Schließlich wird das Filtrat auf 97—98%iges Kali-Natron-Gemisch konzentriert, das einer neuen Schmelze zugeführt wird. Die Waschwässer der Filterpressen werden zum Verdünnen einer neuen Schmelze gebraucht. Haben sich im Ätzkali-Natron-Gemisch die

Verunreinigungen zu stark angereichert, dann muß es geglüht und mit Ätzkalklauge regeneriert oder anderweitig verwendet werden.

Schließlich sei bemerkt, daß man auch Natriumoxyd und Anilinnatrium als Kondensationsmittel bei der Schmelze verwenden kann und verwendet hat, jetzt aber nur, wie angegeben, arbeitet. W. A. KLAGES (*Schw. P.* 90 481 [1920]) setzt dem mit Natrium entwässerten Kali-Natron-Gemisch Natriumaluminat zu, verschmilzt das Phenylglycin bei 250° und erzielt so – wohl nur im kleinen – 96% Ausbeute an Indigo.

Kondensiert man Phenylglycin mit rauchender Schwefelsäure, so tritt neben der Ringbildung Sulfurierung ein, und man gelangt zur Indigodisulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 63218; B. HEYMANN, *B.* 24, 1476, 3066 [1891]; R. KNIETSCH, *B.* 24, 2086 [1891]).

6. Synthese aus Thiocarbanilid (Diphenylthioharnstoff; s. Harnstoff) (J. SANDMEYER, *Ztschr. Farbenind.* 2, 129 [1903]; *Geigy, D. R. P.* 113 978, 113 980, 115 169, 119 280, 131 934; A. RATHJEN, *D. R. P.* 175 423). Dieses Verfahren geht gleichfalls vom Anilin aus. Es wurde von *Geigy* ausgeführt, mußte aber, weil zu teuer, aufgegeben werden. Es sei kurz beschrieben, weil es zur Fabrikation von Isatin (s. d.) und mit sinngemäßer Abänderung von Di-o-tolylindigo dient. Man führt Anilin mit Schwefelkohlenstoff in Thiocarbanilid über und erhält aus diesem durch Entschweflung mit Bleiweiß bei Gegenwart von Kaliumcyanid Hydrocyancarbodiphenylimid. Dieses liefert mit gelbem Schwefelammon das Thioamid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CS \cdot NH_2):N \cdot C_6H_5$, aus dem mit *konz.* Schwefelsäure Isatin-α-anil gewonnen wird. Letzteres wird durch Reduktion mit Schwefelammon in Indigo verwandelt. Zweckmäßig ist es, das Isatin-α-anil zunächst mit Schwefelwasserstoff in Thioisatin überzuführen, weil man auf diesem Umweg den Indigo in feinerer Verteilung erhält:

$$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 \cdot NO_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CN):N \cdot C_6H_5$$

$$\rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CS \cdot NH_2):N \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_4{<}{}^{CO}_{NH}{>}C:N \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_4{<}{}^{CO}_{NH}{>}CS \rightarrow \text{Indigo.}$$

Hydrocyancarbodiphenylimid. In einem mit Rührwerk versehenen Kessel löst man 7 *kg* 98%iges Cyankalium in 20 *l* Wasser, fügt 30 *kg* Bleiweiß, 20 *kg* Thiocarbanilid und 50 *kg* Sprit hinzu und erwärmt auf 50–60°, bis eine Probe des Filtrats Bleiweiß nicht mehr schwärzt. Dann verdünnt man mit Wasser und entzieht dem Niederschlag durch Auskochen mit Äther oder Spiritus das Hydrocyancarbodiphenylimid (*Geigy, D. R. P.* 115 169). – Thioamid. Ein Gemisch von 20 *kg* Hydrocyancarbodiphenylimid und 50 *kg* gelbem Schwefelammon wird 1–2 Tage unter Rühren auf 25–35° erwärmt. Das Thioamid fällt als gelbes Krystallpulver (*Schmelzp.* 161–162°) aus (*Geigy, D. R. P.* 113 978). – α-Isatinanilid. In 80 *kg konz.* auf 90° erwärmte Schwefelsäure trägt man allmählich 20 *kg* Thioamid ein, erhitzt auf 105–110° und gießt die Lösung auf ein Gemisch von Eis und Sodalösung. Das Anilid wird aus Benzol umkrystallisiert, um es von beigemengtem Schwefel zu trennen (*Geigy, D. R. P.* 113 980).

Die Abscheidung des Isatin-α-anils aus der Lösung des Thioamids in *konz.* Schwefelsäure kann vorteilhaft mittels Ammonsulfits erfolgen. Es fällt dann eine Schwefeldioxyd-Verbindung des Isatin-α-anils aus, während Ammonsulfat entsteht (C. STEPHAN, *D. R. P.* 376 870 [1919]; *A. P.* 1 427 863 [1921]; *E. P.* 199 154 [1922]).

Anwendung. Die Vorteile, die der künstliche Indigo dem Naturprodukt gegenüber hat, sind augenfällig. Letzteres muß in der Form, wie es ausfällt, genommen werden, schwankend in seinem Wertgehalt je nach Ausfall der Ernte und Provenienz. Das Kunstprodukt ist dagegen stets rein und von gleichbleibendem Indigotingehalt. Der Mangel an Verunreinigungen verhindert das Verschmutzen der Küpe bei der Verwendung. Die Küpenführung des Naturprodukts muß sich dessen Gehalt und Verunreinigungen anpassen und erfordert deshalb eine sehr große, nur durch Erfahrung zu lernende Sachkenntnis, während für die Verküpung des künstlichen Indigos genaue, stets gleichbleibende Vorschriften gegeben werden können, unter Verwerfung veralteter und unpraktischer Methoden. Die Form, in der das Kunstprodukt dem Färber geliefert wird, erleichtert ihm wesentlich die Verarbeitung. Schließlich ist auch die mit künstlichem Indigo erhaltene Färbung stets reiner und lebhafter als die mit dem Naturprodukt erzeugte, weil die die Nuance trübenden Beimengungen (Rot, Braun) fehlen, wie man namentlich an den helleren Schattierungen erkennt (s. auch S. LANG, *Chem.-Ztg.* 21, 961 [1897]).

Am ehesten gewann der künstliche Indigo die Vorherrschaft in der Baumwollfärberei und im Kattundruck, weil hier die grobe Form, in der er zunächst gewonnen wurde, für die Verküpung genügt. In der Wollfärberei drang er erst später durch, weil die hier noch recht gebräuchliche

Gärungsküpe ein feinst verteiltes Produkt verlangt. Dieses herzustellen, war eine wichtige, jetzt völlig gelöste Aufgabe der Fabrikanten. Am einfachsten ist es, dem Indigo beim Ausblasen aus der Lösung der Indoxylschmelze die gewünschte feine Verteilung zu geben. Das gelingt, wenn man der Lösung vor dem Einleiten von Luft bestimmte Stoffe zusetzt, so z. B. Seife (*BASF, D. R. P.* 170 978, 178 842), anorganische Salze, *BASF, D. R. P.* 178 842), benzylanilinsulfosaures Natrium oder ähnliche sulfosaure Salze (*M. L. B., D. R. P.* 237 368), Sulfitcellulose (*BASF, D. R. P.* 222 191) u. s w., oder die Lösung der Schmelze bei Luftzutritt mittels geeigneter Düsen feinst zerstäubt (*BASF, D. R. P.* 194 136) (s. auch *BASF, D. R. P.* 253 508, 253 509). Unter Umständen gelingt es durch diese Verfahren, den Indigo in kolloidähnliche, ja sogar völlig wasserlösliche Form zu bringen, besonders wenn man von Indigoweißlösungen ausgeht (*BASF, D. R. P.* 274 970, 265 536; *M. L. B., D. R. P.* 242 532, 246 580, 237 368, 239 336, 239 339). Doch sei bemerkt, daß der kolloidal gelöste Indigo sich nicht in der Färberei bewährt hat. Andere Verfahren erreichen den Zweck feinster Verteilung des Farbstoffs durch nachträgliche Behandlung des fertigen Produkts Es wird z. B. mit 60%iger Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt, das man dann, ev. nach mechanischer Durcharbeitung, mit Wasser zerlegt (*M. L. B., D. R. P.* 272 223, 27 5290, 239 337). Auch die Natronverbindung des Indigos kann dem gleichen Zweck in ähnlicher Weise nutzbar gemacht werden (*BASF, D. R. P.* 158 625).

Um die Anwendbarkeit des Indigos und seiner Derivate in der Gärungsküpe zu erleichtern, bringt man seine Paste mit Kohlenhydraten (Stärke, Glucose), ferner mit Malztrebern und sonstigen eiweißhaltigen Stoffen, wie Hefe, Mehl u. s. w., zusammen zur Trockne, fördert die Vergärung durch Bakterienkulturen (wohl überflüssig!), erhöht die Benetzbarkeit durch Seife u. s. w. (*BASF, D. R. P.* 147 162; *Agfa, D. R. P.* 167 423, 167 424; *M. L. B., D. R. P.* 248 992, 286 338, 290 597, 354 946, 356 411, 357 087, 357 680, 414 252, 422 764; *F. P.* 506 620; *A. P.* 1 426 522). Noch bequemer wird naturgemäß die Anwendung des Farbstoffs, wenn man dem Färber und Drucker auch die Verküpung erspart und ihm das Leukoprodukt, das Indigoweiß, in direkt gebrauchsfähiger Form liefert. Hier ist es naturgemäß besonders schwierig, dem so oxydablen Körper Haltbarkeit zu verleihen. Es geschieht das zum Teil durch die eben genannten Mittel, ferner durch Zusatz von Sulfitcelluloseablauge, Kleie, Weizenmehl, Glycerin, Melasse, milchsaure Salze (Monopolseife, Turkonöl u. s. w.) (*BASF, D. R P.* 197 391, 197 870, 204 568, 213 472, 227 319, 235 047, 235 048, 248 837; *M. L. B. D. R. P.* 174 127, 192 872, 200 914, 231 927, 250 464, 251 569, 251 570, 254 067, 265 832; *F. P* 536 481; *Schw. P.* 94851 [1921]; *E. P.* 171 078 [1921]; *I. G., E. P.* 259 999 [1926]; *Ciba, E. P.* 257 991 [1925]; *F. P.* 612 772 [1926]; *Heyden, D. R. P.* 245 623, 245 624, 248 836, 248 838). Ganz besonders wichtig sind in neuerer Zeit die Indigosole (s. d.) geworden, die Natriumsalze von Leukoindigodischwefelsäuren, die wasserlöslich und beständig gegen Sauerstoff sind.

Über die Verwendung des Indigos und seiner Derivate in der Praxis s. Druckerei (Bd. III, 747) und Färberei (Bd. V, 3).

Im Handel führt der künstliche Indigo der *I. G.* die Bezeichnungen Indigo *M. L. B.* Pulver, rein *BASF* Pulver L, Pulver SL. Die L-Marken sind eine besonders leicht lösliche Form für die Wollfärberei, insbesondere die Gärungsküpe. Entsprechende Indigoweißpräparate heißen: Indigo *M. L. B.* Küpe, Indigoküpe *BASF* 60%, Indigolösung *BASF* 20% (Indigoweiß-Natrium im Teig). Der 20-, 40- oder 60%ige Teig bläut sich an der Luft.

Marken der *Ciba*: Indigo Ciba 20% Paste, Pulver, Pulver SL, Körner und Indigo; *Ciba* Küpe I, Küpe II, Leukoindigo *Ciba* Körner 60%, Indigoweiß Paste 20%, 50%.

Indigo-5,5′-disulfosaures Natrium s. Indigocarmin (Bd. VI, 246).

5,7,5′,7′-Tetrachlorindigo ist Brillantindigo Teig (*I. G.*) (Bd. II, 663). Indigo *M. L. B.*/R, Teig 40% R (*I. G.*) ist eine Mischung von Indigo, 5-Bromindigo und 5,5′-Dibromindigo. Die entsprechenden Küpen sind Indigoküpe *BASF* 60% RR und 20% Teig. 5,7,5′-Tribromindigo ist Indigo *M. L. B.*/BB, Pulver RBN der *I. G.* = Cibablau B (Bd. III, 435). 5,7,5′,7′-Tetrabromindigo ist Brillantindigo Pulver und Teig 4 B und Indigo *M. L. B.*/4 B, Teig 40% (*I. G.*) = Cibablau 2 B (2-BO Paste); RB, RBD (Dianthrenblau) (Bd. III, 435). Ein Gemisch von 5,7,5′,7′-Tetra- und 4,5,7,5′,7′-Pentabromindigo ist Cibablau G (GD-Paste). Vorwiegend 4,5,7,4′,5′,7′-Hexabromindigo ist Indigo GK, *M. L. B.*/6 B (*I. G.*). Cibabraun B ist 5,7,5′,7′-Tetrabrom-6,6′-diaminoindigo.

Das Kondensationsprodukt des Indigos mit Benzoylchlorid (mittels Kupfers erhalten) ist als Cibagelb 3 G im Handel, sein Bromderivat als Cibagelb G.

Analytisches. Die analytische Bestimmung des künstlichen Indigos ist von geringer Wichtigkeit, da er in stets gleichbleibender Beschaffenheit geliefert wird. Für die Probenahme sei bemerkt, daß bei Teigprodukten sorgfältigstes Mischen erforderlich ist.

Untersuchung gebromter Handelsindigos und Isolierung ihrer Bestandteile s. A. BINZ und TH. MARX, *Ztschr. angew. Chem.* 22, 1757 [1909].

Wirtschaftliches. Naturgemäß hatte der künstliche Indigo, wie schon oben bemerkt, die mannigfachsten Hindernisse bei seiner Einführung zu überwinden. Zunächst behaupteten die Konkurrenten, daß er überhaupt kein Produkt der Synthese, sondern nur raffinierter Naturindigo sei;

dann wurde er als minderwertiges Surrogat verdächtigt. Auch die Färber und das Publikum, das Kunstprodukten gegenüber stets mißtrauisch ist, brachten ihm starke Abneigung entgegen, die noch dadurch erhöht wurde, daß dem Nichtchemiker der Begriff des „chemischen Individuums" zumeist unbekannt ist. Schließlich wurde auch seine Qualität verdächtigt, weil die Nebenbestandteile des Naturprodukts, die dem Kunstprodukt fehlten, die Art und Güte der Färbungen günstig beeinflussen sollten. Diese Ansicht hat großen Anhang gefunden, so daß viele Färber und Behörden an der etwas lebhafteren Färbung des künstlichen Farbstoffs Anstoß nahmen. Die schon besprochenen Vorzüge des synthetischen Indigos haben dann schließlich alle Widerstände gebrochen.

Die Einführung des künstlichen Farbstoffs hatte schwerstwiegende wirtschaftliche Folgen. Das natürliche Monopol, das Britisch-Indien in seinen Indigokulturen besaß und das weder durch die Kulturen in Java, noch in Zentralamerika nennenswert beeinträchtigt war – lieferte es doch $^4/_5$ der Weltproduktion an Farbstoff –, wurde in wenigen Jahren beseitigt. 1896 war die Anbaufläche in Indien noch 1,6 Millionen Acres. Zur Zeit mag sie noch 100 000 Acres betragen, nachdem sie im Weltkrieg vorübergehend auf 750 000 Acres gestiegen war. Die Bemühungen der Engländer, die Verdrängung des natürlichen Indigos aufzuhalten, insbesondere durch rationelle Vervollkommnung der Bodenkultur, durch Verbesserung der Herstellungs- und Reinigungsverfahren, sind ohne Erfolg geblieben. Jetzt wird an Stelle des Indigos Weizen, Tabak und Ramie gepflanzt, für das Land zweifellos von größerem Vorteil. In Deutschland ist das wirtschaftliche Vordringen des synthetischen Produkts besonders instruktiv aus folgender Tabelle zu ersehen. Es betrug:

	Einfuhr		Ausfuhr	
	1000 *kg*	1000 M.	1000 *kg*	1000 M.
1896	1973	20 720	581	6 391
1899	1107	8 309	1 364	7 845
1902	526	3 687	5 284	18 462
1905	197	1 202	11 165	25 721
1908	108	882	15 456	38 655
1911	70	446	21 618	41 830
1913	58	389	33 353	53 323

Hierzu ist zu bemerken, daß die Einfuhrziffern natürlichen Indigo angeben, während die Ausfuhrziffern nahezu vollständig auf das Kunstprodukt zu beziehen sind. 1902 hatte der künstliche Indigo seinen größten Erfolg zu verzeichnen, da in diesem Jahr der größte deutsche Indigokonsument, die preußische Militärverwaltung, zu ihm überging. 1926 betrug die Ausfuhr in 1000 *kg* 12 972, 1927 15 005, 1928 12 123. Sie ist also jetzt etwa $^1/_3$ derjenigen der Vorkriegszeit, was noch recht viel erscheint, wenn man berücksichtigt, daß eine ganze Reihe von Kulturstaaten ihren Bedarf durch Eigenproduktion decken und zum Teil sogar Ware exportieren.

Vor dem Weltkrieg wurde Indigo von der *BASF* und *M. L. B.* in Deutschland sowie in ihren Zweigfabriken in England und Frankreich, in der Schweiz von der *Ciba* hergestellt. Bei Ausbruch des Krieges wurden die in England und Frankreich bestehenden Fabriken von den Alliierten beschlagnahmt. Die englische Fabrik von *M. L. B.* wurde der BRITISH DYESTUFFS CORP. angegliedert, die französische Fabrik von LEVINSTEIN erworben, der das Verfahren nach Amerika verkaufte. Von dort fand es seinen Weg nach Italien u. s. w.

Die Schweiz exportierte:

1924 . . . 3 966 500 *kg* = 13,92 Million. Fr.
1925 . . . 2 390 400 „ = 9,85 „ „
1926 . . . 1 903 400 „ = 4,93 „ „

(*Chemische Ind.* 50, 337 [1927]). Der Export ist also in stetem Rückgang begriffen. Noch mehr als Deutschland hat dieses Land unter der Konkurrenz der Auslandsindustrie zu leiden.

In den Vereinigten Staaten fabrizieren Indigo: seit 1917 die DOW CHEMICAL COMP., seit 1918: *Du Pont* und die NATIONAL ANILINE AND CHEMICAL COMP. Die Produktion (20%iger Teig) zeigt nebenstehende Tabelle (vgl. *Chemische Ind.* 49, 816 [1926], 50, 501, 550 [1927]; 51, 196, 482 [1928]).

Jahr	Pounds	Wert in $
1917	274 771	390 136
1918	3 083 888	2 724 134
1919	8 863 824	5 233 719
1920	18 178 231	13 497 981
1921	6 673 968	3 003 186
1922	15 850 752	3 962 688
1923	28 347 259	6 519 870
1924	19 996 703	4 399 275
1925	29 121 817	4 659 491
1926	25 701 000	
1927	28 438 000	

In England produzierte die BRITISH DYESTUFF CORP. 1922 1 000 000 *lb*, 1924 etwa 4 500 000 *lb*, 1925 über 6 000 000 *lb* Indigo. Die Ausfuhr aus England betrug 1924 14 209 cwts., 1925 20 558 cwts. (*Chemische Ind.* 49, 836 [1926]).

In Frankreich betrug die Indigoproduktion der *Nationale* (KUHLMANN-Konzern): 1920 6 512 000 *lb*, 1921 5 850 000 *lb*, 1923 4 700 000 *lb*, 1924 über 10 300 000 *lb*, 1925 8 000 000 *lb*.

China verbraucht mehr Indigo als die gesamte übrige Erde. Die Exporte nach China betrugen:

Ursprungsland	1923		1924	
	lbs.	$	lbs.	$
Deutschland	10 938 239	3 523 870	8 990 175	3 364 858
Niederlande	389 066	169 407	22 469 438	8 479 411
Belgien	45 600	10 308	770 647	216 361
Schweiz	6 239 584	1 770 092	6 334 242	1 927 316
Großbritannien	1 829 062	514 962	1 913 552	575 253
Frankreich	1 461 196	466 242	3 683 108	1 175 369
Vereinigte Staaten von Amerika	12 021 037	2 548 023	10 764 931	2 936 512

Die Exporte aus den Niederlanden und aus Belgien sind deutschen Ursprungs. An erster Stelle steht also Deutschland; dann folgen die Vereinigten Staaten, dann die Schweiz (vgl. auch *Chemische Ind.* **48**, 518 [1925]; **49**, 205 [1926]; **50**, 752 [1927]).

Ein Teil der gegebenen Ziffern entstammt der sehr instruktiven Arbeit von W. N. WATSON und CH. H. PENNING, Indigo and the World Dye Trade, *Ind. engin. Chem.* **18**, 1309 [1926]; *Chemische Ind.* **50**, 323 [1927]; s. ferner A. MARTEN, Die Entwicklung der amerikanischen Farbenindustrie nach dem Kriege, *Chemische Ind.* **50**, 14 [1927].

Literatur: A. v. BAEYER, *B.* **33**, Sonderheft LI [1900]. – Derselbe, Gesammelte Werke, Bd. 1, S. 181–362, Braunschweig 1905. – *BASF*, Indigo rein. – H. BRUNCK, *B.* **33**, Sonderheft LXXI [1900]. – F. FELSEN (FR. C. THEIS), Der Indigo und seine Konkurrenten. Berlin 1909. – H. E. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe. Berlin 1926. – J. FORMANEK und E. GRANDMOUGIN, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Berlin 1926. – Derselbe, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 1133 [1928]. – G. v. GEORGIEVICS, Der Indigo. Leipzig-Wien 1892. – F. JENKE, Die volkswirtschaftliche Bedeutung des künstlichen Indigo. Karlsruhe 1909. – A. MARKUS, Die großen Chemiekonzerne. Leipzig 1929. – J. MARTINET, Matières colorantes, l'indigo et ses dérivés. Paris 1926. – *M. L. B.*, Indigo *M. L. B.* 1911. – A. REISSERT, Geschichte und Systematik der Indigosynthesen. Berlin 1898. – Derselbe, *Ztschr. angew. Chem.* **17**, 482 [1904]. – H. TRUTTWIN, Enzyklopädie der Küpenfarbstoffe. Berlin 1920.

G. Cohn.

Indigo, natürlicher, der älteste und wichtigste organische Farbstoff, ist der blau färbende Bestandteil zahlreicher Pflanzen, von denen die verschiedenen Indigoferaarten (Papilionaceen), I. tinctoria, I. pseudotinctoria, I. anil, I. disperma und I. argentea, die wichtigsten sind. Ihre Heimat ist Ostindien (vom 20. bis 30. Grad). Sie gedeihen aber auch in China und Japan, auf den Philippinen, in Zentralamerika, Brasilien und Java. Indigohaltig sind ferner der Färberwaid, Isatis tinctoria (Crucifere), der früher in Frankreich, Deutschland und England in erheblichen Mengen kultiviert wurde, und der Färbeknöterich, Polygonium tinctorium, der in China und im Kaukasus zur Darstellung des Farbstoffs herangezogen wird. Spurenweise findet sich dieser auch im tierischen und menschlichen Organismus.

Geschichtliches. Der Name ist im Deutschen, Englischen und Französischen gleichlautend. Die spanische Bezeichnung ist añil vom indischen Wort nîla, blau. Der Indigo gehört zu den ältesten bekannten organischen Verbindungen und wird seit Jahrtausenden in Indien zum Blaufärben benutzt, u. zw. zweifellos in Form der primitiven Gärungsküpe, war den Ägyptern und nach ihnen den Griechen und Römern wohl bekannt und wurde von ihnen als ἰνδικόν bzw. indicum gekennzeichnet. Sichere Nachrichten über ihn brachte zuerst der Venetianer MARCO POLO um 1300 von seinen Reisen. Mit dem Anfang des 16. Jahrhunderts (1516) wurde das Farbmaterial auf dem Seeweg aus Ostindien nach Europa importiert, wo die seit dem 9. Jahrhundert betriebene Waidkultur in hoher Blüte stand. Alle Anstrengungen der deutschen Regierungen, die Verdrängung des Waids durch den Indigo zu verhindern, waren vergeblich, da ersterer gar zu wenig Farbstoff lieferte (nur etwa $1/_{30}$ der Indigoarten). Der Konkurrenzkampf von Waid und Indigo, der über 200 Jahre dauerte, endete schließlich mit dem Siege des letzteren. Jetzt wird Waid nur noch in ganz beschränktem Umfang angebaut, u. zw. nicht zum Färben, sondern zur Verwendung als Gärungsmittel in der nach ihm benannten Waidküpe. A. BAEYER glückte 1880 die Synthese des Indigos. Seit 1897 kam der künstliche Farbstoff (s. d.) in reinster Form in den Handel und verdrängte rasch und unaufhaltsam das Naturprodukt. Eine neue Blüteperiode erlebt letzteres seit Beginn des Weltkriegs, der zahlreichen Staaten den Bezug des fast ausschließlich in Deutschland und der Schweiz hergestellten synthetischen Farbstoffs unmöglich machte. Dann sinkt die Produktion wieder, ohne aber bis zur Gegenwart völlig aufzuhören.

Bestandteile. Hauptbestandteil des natürlichen Indigos ist das Indigotin (s. Indigo, künstlicher), von dem die besten Sorten 70–90%, Mittelsorten 40–50%, die geringsten 20% und noch weniger enthalten. Die anderen Bestandteile (s. BERZELIUS' Jahrber. 7, 256; BOLLEY und CRINSOZ, Ztschr. f. Chem. **186**, 6573; A. G. PERKIN und W. P. BLOXAM, *Journ. chem. Soc. London* **91**, 280 [1907]; A. G. PERKIN, ebenda **91**, 435 [1907]; **95**, 848 [1909]) sind Indigorot (Indirubin),

$$C_6H_4\left\langle{}^{CO}_{NH}\right\rangle C = C\left\langle{}^{CO}_{C_6H_4}\right\rangle NH,$$

(E. SCHUNCK, *Jahrber. Chem.* **1858**, 468; *B.* **12**, 1220 [1897]; E. SCHUNCK und L. MARCHLEWSKI, *B.* 28, 539 [1895]), von A. BAEYER (*B.* **12**, 459 [1897]) aus Isatinchlorid durch Behandlung mit Zinkstaub in Eisessiglösung sowie (*B.* **14**, 1745 [1881]; *D. R. P.* 17656) glatt durch Kondensation von Indoxyl mit Isatin künstlich erhalten, Indigobraun, Indigleim, Wasser und Asche, die im wesentlichen aus Calcium- und Magnesiumcarbonat, Tonerde und Eisenoxyd besteht. Ein guter Bengalindigo enthielt z. B. außer 61,4% Indigoblau 7,2% Indigorot, 4,6% Indigobraun, 1,5% Indigleim, 19,6% Mineralstoffe und 5,7% Wasser. Indigleim, ein eiweißähnlicher Körper, kann dem Farbmaterial durch verdünnte Säuren entzogen werden, Indigbraun durch Alkalien, Indigorot durch Auskochen des mit Säuren und Alkalien gereinigten Farbstoffs mit Alkohol, der es aufnimmt, während Indigoblau ungelöst bleibt (vgl. A. G. PERKIN und W. P. BLOXAM, *Journ. chem. Soc. London* **91**, 280 [1907]). In manchen Indigosorten konnte Kämpherol nachgewiesen werden (A. G. PERKIN, *Proceed. Chem. Soc.* **20**, 172 [1904]; **22**, 198 [1906]; *Journ. chem. Soc. London* **91**, 435 [1907]), in anderen Isatin (PERKIN, *Proceed. Chem. Soc.* **23**, 30 [1907]).

Die Form, in der das Indigotin in der Pflanze vorkommt, ist das Indican, $C_{14}H_{17}O_6N+3H_2O$, entdeckt 1885 von E. SCHUNCK (*Jahrber. Chem.* 1855, 660; 1858, 465). Es ist ein Glucosid des Indoxyls (L. MARCHLEWSKI und L. G. RADCLIFFE, *Journ. Soc. chem. Ind.* 17, 434 [1898]), das bei der Hydrolyse in Glucose und Indoxyl zerfällt. Letzteres oxydiert sich an der Luft sofort zu Indigotin:

$$C_{14}H_{17}O_6N+H_2O=C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CH_2+CHO\cdot(CH\cdot OH)_4\cdot CH_2\cdot OH.$$

Das Indican läßt sich, wenn man seine enzymatische Zersetzung im Saft durch Kochen oder Zusatz von Enzymgiften verhindert, durch Äther oder Chloroform ausziehen. Es liefert Indigo 1. durch Einwirkung von Eisenchlorid in saurer Lösung, 2. durch Einwirkung des in der Pflanze vorkommenden Enzyms „Indimulsin", 3. durch Einwirkung artfremder Enzyme, wie „Emulsin", 4. durch Einwirkung von Bakterien. Die besten Ausbeuten an Indigo erzielt man, wenn man die Hydrolyse mit Salzsäure bei gleichzeitiger Oxydation mit Luft vornimmt (A. G. BRÉAUDAT, *Compt. rend. Acad. Sciences* 127, 769 [1898]; J. J. HAZEWINKEL, *Chem.-Ztg.* 24, 409 [1900]; C. BERGTHEIL, *Journ. chem. Soc. London* 85, 870 [1904]; A. G. PERKIN und W. P. BLOXAM, ebenda 91, 1715 [1907]; A. G. PERKIN und F. THOMAS, ebenda 95, 793 [1909]; F. THOMAS, W. P. BLOXAM und A. G. PERKIN, ebenda 95, 824 [1909]).

Gewinnung. Die für Europa wichtigsten Produktionsländer sind Indien (Bengalen), Java und Guatemala. Die Fabrikation wird in sog. Indigoterien oder Faktoreien betrieben. Die Pflanze wird zur Zeit der Blüte, welche meist schon wenige Monate nach der Aussaat stattfindet, oder kurz vorher geschnitten, weil sie zu dieser Zeit am meisten Farbstoff enthält. Meist finden 2 Schnitte im Jahre statt. Die Kultur ist schwierig und wird häufig durch Mangel an Regen, durch Wirbelstürme, durch Heuschrecken und Raupenfraß beeinträchtigt. Die Qualität des erzeugten Farbstoffs hängt sehr von der Bodenbeschaffenheit, die Ausbeute am meisten von der Menge der produzierten Blätter ab, welche am farbstoffreichsten sind. Die Pflanzen werden ohne Verzug in Form von Bündeln in gemauerte Gruben oder Holzkufen, sog. Gärungsküpen (trempoires, steeping vats), gebracht und mit Wasser bedeckt. Durch diese, Fermentation oder Gärung genannte Operation wird das Indican in Lösung gebracht, wobei lebhafte Entwicklung von Kohlendioxyd stattfindet. Die Spaltung des Glucosids in seine Komponenten erfolgt durch ein in den Blättern enthaltenes Enzym. In etwa $12-15^h$ ist der Auslaugungsprozeß beendet. Man erkennt das an Geruch, Farbe und Geschmack der Flüssigkeit, an der Bildung eines blauen Schaumes auf der Oberfläche u. a. m. Unnütze Verlängerung der Operation beeinträchtigt die Qualität des Farbstoffs. Die gelbe Flüssigkeit wird nunmehr in tiefer stehende Bassins oder Holzkufen, sog. Schlagküpen (batteries, beating vats), abgelassen und durch mit Dampfkraft betriebene Schaufelräder oder durch Schlagen mit Stöcken u. s. w. mit Luft in innige Berührung gebracht, um den Leukokörper zu dem Farbstoff zu oxydieren. Er scheidet sich als blaue, flockige Masse ab, die sich schnell und vollständig absetzt. Man läßt dann die klare Flüssigkeit ab, kocht den Schlamm mehrere Stunden mit Wasser, filtriert den Indigo, preßt ihn ab, schneidet ihn in Stücke und trocknet diese sehr langsam in Trockenhäusern die schattig und gut ventiliert sein müssen. Das Aufkochen ist notwendig, um den Farbstoff gegen Fäulnis zu schützen, braune, ihm anhaftende Extraktivstoffe in Lösung zu bringen und seine Farbe feuriger zu machen. Auf das Trocknen muß größte Sorgfalt verwendet werden. Je langsamer es geschieht, umso feiner wird die Struktur des Produkts, und umso leichter kann es gemahlen und verküpt werden. 100 *kg* trockene Pflanzen liefern $1^1/_2-2$ *kg* Indigo. Einzelheiten über Kultur und Gewinnung s. CH. RAWSON, *Journ. Soc. chem. Ind.* 18, 467 [1899].

Handelssorten. Indigo ist eine feste blaue Masse von mattem erdigen Bruch. Die Hauptsorten werden nach ihrem Ursprungsland als Bengal-, Java- und Guatemalindigo unterschieden. Jede Sorte hat charakteristische Eigenschaften und Merkmale, die zur Erkennung dienen. Die wichtigste Qualität ist der Bengalindigo, u. zw. der in den Provinzen Niederbengalen und Béhar gewonnene; weniger geschätzt ist das aus Benares und am minderwertigsten das aus Doab und Oudh stammende Produkt. Die Güte verschlechtert sich also umsomehr, je weiter die Ursprungsprovinz nach Westen liegt. In den Handel kommt der Bengalindigo in prismatischen Stücken, die mit einer Marke versehen sind und einen netzartigen Abdruck der Leinwand, die zum Trocknen diente, zeigen. Er hat glatten Bruch und nimmt beim Reiben mit dem Fingernagel Kupferglanz an. Frische Bruchflächen geben einen pupurblauen Reflex; schlechtere Sorten sind hellblau. Gewinnung und Handel liegt in den Händen der Engländer. Javaindigo ist der feinste. Die Stücke tragen das Wort Java eingeprägt,

sind sehr leicht und zeigen an frischen Bruchflächen einen charakteristischen Goldschimmer. Javaindigo wird von den Holländern erzeugt und gehandelt. Guatemalaindigo bildet unregelmäßige Stücke, zum Teil mit abgerundeten Flächen. Charakteristisch ist für ihn ein grün gefärbtes Häutchen („grüner Rock"), das manchen Stücken stellenweise anhaftet. Die Velores genannte Sorte ist dem besten Bengalindigo gleichwertig; die „Sobre saliente", welche zumeist auf den Markt kommen, sind aber sehr minderwertig.

Raffinierter Indigo wird durch Umküpen dargestellt (J. FRITZSCHE, *A.* 44, 290 [1842]). Man reduziert das Naturprodukt bei Gegenwart von Alkalien mit Traubenzucker und fällt den Farbstoff aus der klaren Indigoweißlösung durch Einblasen von Luft wieder aus. Dadurch wird er von dem größten Teil seiner Nebenprodukte befreit und auf einen Gehalt von etwa 95% Indigotin gebracht. Durch Überführung in sein Monosulfat und Zersetzung desselben mit Wasser (A. BINZ und A. KUFFERATH, *A.* 325, 196 [1902]) oder durch Sublimation im Vakuum kann der Indigo weiter gereinigt werden (W. P. BLOXAM, *Journ. chem. Soc. London* 87, 976, 982 [1905]).

Verwendung[1]. Die Anwendung des natürlichen Indigos in der Färberei und im Druck von Baumwolle und Wolle geschieht auf denselben Apparaten und nach denselben Verfahren wie mit künstlichem Indigo (s. Färberei, Bd. V, 3, und Druckerei, Bd. IV, 747). Nur müssen die Brocken oder Würfel des Handels erst zerstoßen und dann auf besonderen Mühlen mit Wasser, ev. unter Zusatz von etwas Soda oder Natronlauge, auf das feinste zermahlen werden.

Wertbestimmung. Eine Beurteilung wird durch die Probefärbung ermöglicht, besonders wenn es sich um den Vergleich zweier Sorten handelt. Man sulfuriert den Farbstoff mit Schwefelsäure, verdünnt und färbt in der Lösung gleich schwere Wollstränge hell an. Gut und zuverlässig ist die Probefärbung bei raffinierten Indigos; bei Rohsorten ist sie wegen der Beimengungen, welche die Nuance beeinflussen, sehr ungenau. Auch für den Vergleich zweier Sorten von sehr abweichender Beschaffenheit ist sie unzulässig.

Die genauen chemischen Untersuchungsmethoden beruhen alle auf der Bestimmung des Indigotins, u. zw. entweder auf seiner Isolierung in reinem Zustande oder auf seiner Reduktion zu Indigoweiß oder auf seiner Oxydation. Eine sorgfältige und vollständige Übersicht findet man in Indigo rein, *BASF*, 10—35, ferner *Lunge-Berl*, 4, 1033, sowie J. E. TULLEKEN, Indigo en zijn Onderzoek, Dissertation, Leiden 1900. Am wichtigsten dürfte die Hydrosulfitmethode sein, wobei der Indigo mit Schwefelsäure sulfuriert, die Lösung durch Zusatz einer Natriumhydrosulfitlösung von bekanntem Gehalt entfärbt und aus der Menge des verbrauchten Hydrosulfits der Gebrauch an Indigo berechnet wird.

Statistisches. Die wirtschaftliche Bedeutung der Indigokultur für Indien erhellt aus folgender Tabelle, welche den Umfang der Indigokulturen angibt. Es wurden bepflanzt:

1894/95	1 705 977 Acres	1913/14	152 800 Acres
1901/02	791 190 „	1914/15	116 500 „
1905/06	383 600 „	1915/16	258 100 „
1910/11	225 300 „	1916/17	756 400 „

(1 Acre = 0,4 *ha.*) Aus der Tabelle ist ersichtlich, wie gewaltig der Weltkrieg, der die Einfuhr synthetischen Indigos unterbunden hat, auf die Wiederbelebung der Indigokultur eingewirkt hat, nachdem sie 1914/15 ihren Tiefstand erreicht hatte. In den Jahren 1924—1926 betrug die mit Indigo bebaute Fläche in Indien nur noch schätzungsweise 100 000 Acres (*Chemische Ind.* 48, 89 [1925]); 49, 205 [1926]; 50, 44 [1927]).

Zum Vergleich sei bemerkt, daß 1896/97 auf Kaffeekulturen nur 147 158 Acres, auf Teekulturen 423 932 Acres (ohne Ceylon) fielen. Der 126. Teil der landwirtschaftlich ausgenutzten Bodenfläche Indiens diente 1896/97 dem Anbau von Indigo.

Es wurden aus Indien ausgeführt:

1895/96	187 337 *t*	1909/10	18 061 *t*	1914/15	17 142 *t*
1903/04	60 410 „	1913/14	10 939 „	1915/16	41 942 „

Die Indigoproduktion betrug in den Jahren 1923—1926 immerhin noch rund 20 000 cwt pro Jahr (*Chemische Ind.* 48, 30 [1925]; 50, 44, 464 [1927]) (1 cwt = 50,8 *kg*).

Der jährliche Wert der indischen Indigoproduktion wird im Durchschnitt der Jahre 1880/81 bis 1895/96 auf rund 60 Million. M. geschätzt, der der ganzen Welt auf 80 Millionen.

Literatur: G. V. GEORGIEVICS, Der Indigo vom praktischen und theoretischen Standpunkt. Leipzig-Wien 1892; Lehrbuch der Farbenchemie, 4. Aufl., herausgegeben von E. GRANDMOUGIN, Leipzig-Wien. — FR. JENKE, Die volkswirtschaftliche Bedeutung des künstlichen Indigos. Karlsruhe 1909, G. Braun. — C. J. N. VAN LOOKEREN-CAMPAGNE, Plantagenindigo. Wageningen 1901.

G. Cohn.

Indigocarmin D Teig (*I. G.*), Indigotin (*Geigy*), I in Pulver (*I. G.*) ist 5,5'-indigodisulfosaures Natrium, hergestellt nach *D. R. P.* 63218 und 68372. BARTH hat 1740 den Indigo zuerst sulfuriert und zum Färben der Wolle empfohlen (Sächsischblaufärberei). Der Farbstoff löst sich

$$NaO_3S-C_6H_3\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C=C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_3-SO_3Na$$

[1] Von E. RISTENPART.

leicht in Wasser, wenig in Alkohol. Die Färbung auf Wolle ist wenig echt; der Farbstoff dient aber häufig als Indicator in der Analyse von Hypochloriten und Nitraten, da er durch Oxydation leicht zerstört wird.

Indigoextrakt *konz.* N Teig (*I. G.*) ist die freie Sulfosäure des vorigen.

Ristenpart.

Indigoersatz nennt man gewisse Präparate aus Blauholzextrakt, die aber kein Interesse mehr haben. *Ristenpart.*

Indigogelb 3 G Ciba in Teig (*Ciba*) ist der von ENGI und FRÖHLICH 1911 erfundene indigoide Küpenfarbstoff, der nach *F. P.* 434 828 durch Erhitzen von Indigo in Nitrobenzol mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Kupferpulver entsteht. Formel s. Cibagelb G, Bd. III, 436. In Xylol ist er löslich. Er färbt aus roter Hydrosulfitküpe ein licht-, wasch- und chlorechtes grünliches Gelb auf Baumwolle, Wolle und Seide. Die Marke G ist eine ältere Bezeichnung für Cibagelb G, Bd. III, 436.

Ristenpart.

Indigoide Farbstoffe ist nach einem Vorschlag von P. FRIEDLÄNDER die Bezeichnung für eine Gruppe von Farbstoffen, die mit dem Indigo sowohl im Aufbau wie im chemischen, physikalischen und koloristischen Verhalten weitgehende Analogien aufweisen. Als charakteristische, die Farbigkeit bedingende Atomkonfiguration enthalten sie wie das Indigblau (s. Bd. VI, 233) die Gruppe $CO-C=C-CO$ als Bestandteil eines Systems, das sich aus 2 ringförmigen Komplexen zusammensetzt. Diese Komplexe können aus je einem Ringsystem (I, II) bestehen, oder dieses kann sich, wie im Indigblau der Pyrrolring, an einen Benzolkern u. s. w. angliedern. In letzterem Falle handelt es sich um Farbstoffe, in denen sich an Stelle der NH-Gruppen des Indigblaus ein (III) oder 2 andere Atome oder Atomgruppen befinden, wie Sauerstoff (IV), Schwefel (V), Selen, die Gruppen CO, CH_2, C_2H_2 (VI) u. a. m. Die Farbstoffe können sowohl symmetrisch wie unsymmetrisch aufgebaut sein, ferner isocyclisch oder heterocyclisch (VIII).

Indigblau

I. Bis-1-phenyl-3-methyl-pyrazol-4,4'-indigo

II. 3-Oxybenzol-1-indol-2-indigo

III. Indol-2-thionaphthen-2-indigo

IV. Bis-cumaran-2,2'-indigo

V. Thioindigo Bis-thionaphthen-2,2'-indigo

VI. Naphthalin-2-indol-2-indigo

VII. Anthron-2-indolindigo

VIII. Thionaphthen-2-indol-3-indigo

Verbindungen von diesem Typus waren vereinzelt schon dargestellt, aber erst die zielbewußte Synthese einer sehr großen Zahl gestattete die Einordnung in eine einheitliche Gruppe, zu der nun auch das Indigblau gehört. Dieses verliert damit seine bisher isolierte Stellung und bildet einen Spezialfall der indigoiden Farbstoffe.

Diese lassen sich nach einem Vorschlage von DECKER (*A.* 362, 320) auch als Zweikernchinone bezeichnen, da sie die für das typisch einfache Chinon charakteristische Gruppierung

$$-CO\rangle C=C\langle CO-$$

auf 2 Kerne verteilt enthalten. Je nachdem in den Zweikernchinonen die beiden *CO*-Gruppen sich zur Verbindungsstelle der beiden Kerne in o-o-, o-p- oder p-p-Stellung befinden, kann man die Farbstoffe als Indigoide, Indolignone oder Lignone (von Coerolignon abgeleitet) bezeichnen. Namentlich Indigoide und Indolignone zeigen in ihren Eigenschaften häufig große Ähnlichkeit und gestatten die gleiche färberische Verwendung. Ein Beispiel eines Indolignons ist der Farbstoff aus β-Naphthochinon und Oxythionaphthen.

Die große Zahl der bereits bekannten Farbstoffe dieser Gruppe machte eine einheitliche Nomenklatur wünschenswert. Nach einem allgemein akzeptierten Vorschlage von P. JACOBSON legt man dafür die um das typische Sauerstoffatom ärmeren Muttersubstanzen der beiden Hälften zugrunde und verbindet für den daraus resultierenden Farbstoff beide durch ein angehängtes -indigo, also VI Naphthalin-2-indol-2-indigo u. s. w., wobei die Stellung der doppelten Bindung in der üblichen Weise durch Zahlen näher präzisiert wird. Symmetrische Farbstoffe mit 2 gleichen Muttersubstanzen werden als Bis-indigo bezeichnet, z. B. Thioindigo (V) Bis-2,2'-thionaphthenindigo. Indigblau selbst, der technisch wichtigste Repräsentant der ganzen Gruppe, überdies der einzige, der vom pflanzlichen oder tierischen Organismus produziert wird, erhält darnach die Bezeichnung Bis-indol-2,2'-indigo.

Synthetische Methoden. Spezielle Bildungsreaktionen sind bei den einzelnen Farbstoffgruppen besprochen. Allgemeinerer Natur und wegen ihres meist sehr glatten Verlaufs namentlich auch von technischem Interesse sind die folgenden:

1. Analog der Bildung von Indigo aus Indoxyl lassen sich auch eine ganze Anzahl von dem Indoxyl vergleichbaren cyclischen Verbindungen durch Oxydationsmittel, namentlich in alkalischer Lösung, in die entsprechenden symmetrischen indigoiden Farbstoffe überführen, z. B.:

[Strukturformeln: Oxythionaphthen ($C(OH)$, CH, S) → Thioindigo (CO, $C=C$, CO, S, S); $CH_3O \cdot C$, $C \cdot OH$, CH, CH → $CH_3O \cdot C$, CO, OC, $C = C$, $C \cdot OCH_3$, CH, CH]

2. Diese Verbindungen, sofern sie eine genügend reaktionsfähige $-C(OH)=CH$-Gruppe enthalten, vereinigen sich mit cyclischen α-Diketonen (Isatin, Acenaphthenchinon) zu unsymmetrischen indigoiden Farbstoffen, die ihre Analogen im Indirubin (aus Indoxyl und Isatin) besitzen. Die Reaktion vollzieht sich glatt schon bei mäßiger Temperatur (in wässeriger Lösung) bei Gegenwart von etwas Alkali oder Mineralsäure, z. B.:

[Strukturformeln: Isatin (CO, CO, NH) + Oxythionaphthen (OH, C, CH, S) → C, CO, NH, C, CO, S]

3. Energischer als die Diketone wirken deren Anilide und Imidchloride, von denen Isatin-α-anilid und Isatin-α-chlorid besonders häufig zur Verwendung gelangen. Die Umsetzung erfolgt meist glatt im Sinne folgender Gleichungen:

a) [Strukturformeln: CO, $C=N \cdot C_6H_5$, NH + H_2C, CO, S = CO, $C = C$, CO, NH, S + $C_6H_5 \cdot NH_2$]

Küpenblau

b) [Strukturformeln: CO, $C-Cl$, N + H_2C, CO, S = CO, $C=C$, CO, NH, S + HCl]

Allgemeine Eigenschaften. Die indigoiden Farbstoffe sind fast durchgängig sehr schwer lösliche, gut krystallisierende, sublimierbare Verbindungen. Ihre Nuance wird in erster Linie durch das Atom oder die Atomgruppe bedingt, die sich an Stelle der *NH*-Gruppe des Indigblaus befindet, wobei *O* die geringste, *S* eine etwas größere, $-C_2H_2-$ (in Naphthalinindigos) die stärkste farbvertiefende Wirkung ausübt. Eine weitere Farbvertiefung erfolgt durch Vergrößerung des Moleküls (Verwendung von Naphthalin, Anthracen, substituierten Komponenten, durch Chlorierung, Bromierung u. s. w.). Unter Benutzung dieser Gesetzmäßigkeiten haben sich bis jetzt fast alle Nuancen von Gelb durch Orange nach Rot, Blaurot, Violett, Blau, Grün bis Schwarz herstellen lassen.

Von verdünnten Säuren werden die Farbstoffe nicht angegriffen. *Konz.* bzw. rauchende Schwefelsäure führt sie meist in wasserlösliche Sulfosäuren über. Mit Alkalien reagieren sie in demselben Sinne wie Indigblau; zunächst entstehen salzartige Additionsprodukte, die durchgängig sehr viel schwächer gefärbt sind und aus denen durch Säuren (ev. schon durch Wasser) der ursprüngliche Farbstoff wieder regeneriert wird. Bei energischerer Einwirkung (höhere Temperatur, größere Alkalikonzentration) tritt völlige Aufspaltung ein; z. B. entstehen aus dem Naphthalin-2-indol-2-indigo (Formel VI, S. 247) 1-Oxy-2-naphthaldehyd und Anthranilsäure.

Je nach der Zusammensetzung des Farbstoffs erfolgen diese Reaktionen sehr verschieden leicht, bei einigen bereits mit wässerigen Sodalösungen bei mäßiger Temperatur (auch auf der Faser), bei den meisten (wie bei Indigo) erst beim Kochen mit alkoholischen Alkalien oder in der Alkalischmelze. Ein höherer Grad von Alkaliempfindlichkeit, die bei verschiedenen Farbstoffen durch passende Substitution (Bromierung u. s. w.) vermindert werden kann, beeinträchtigt die technische Verwertung oder schließt sie ganz aus.

Eine weitere Eigenschaft, die sämtliche als Küpenfarbstoffe technisch verwendbaren indigoiden Farbstoffe mit dem Indigo teilen, besteht in ihrer Fähigkeit, durch alkalische Reduktionsmittel in alkalilösliche Leukokörper überzugehen, aus denen mehr oder weniger leicht, meist schon durch den Sauerstoff der Luft, die ursprünglichen Farbstoffe wieder regeneriert werden. Sie geben Küpen, aus denen sowohl pflanzliche wie auch, wegen der geringen erforderlichen Alkalinität, tierische Fasern meist sehr echt gefärbt werden können. Sie gestatten daher ein sehr viel ausgedehnteres Verwendungsgebiet in der Küpenfärberei als die Anthrachinon- und Schwefelfarbstoffe, die wegen ihrer notwendigerweise stark alkalischen Küpen ein Färben von Wolle nahezu ausschließen und ihnen überdies an Reinheit der Nuancen nachstehen. Daher das lebhafte Interesse, das dieser Gruppe trotz hoher Herstellungspreise seitens der Färberei und Farbenfabrikation entgegengebracht wird und sich unter anderm auch aus der sehr großen Zahl von Patentschriften entnehmen läßt.

Symmetrische Küpenfarbstoffe der Indolreihe. Der wichtigste Farbstoff dieser Reihe, sowie aller indigoiden Küpenfarben überhaupt, ist das Indigblau; es ist unter Indigo (Bd. VI, 233) abgehandelt. Durch Bromierung in Nitrobenzol oder Chlorierung des Dehydroindigos (-bisulfit) (KALB, *B.* 42, 3685 [1909]) entstehen die Halogenindigos (s. Bd. VI, 235). Sie sind echter als Indigo, und, was besonders für die Anwendung wichtig ist, ihre Leukoverbindungen haben größere Affinität zur Faser.

Durch Substitution im Indigomolekül treten Nuancenänderungen auf, bedingt durch die Stellung der Substituenten, u. zw. in einer Gesetzmäßigkeit, die bei fast allen Indigoiden beobachtet werden kann. So verschiebt Substitution in 4,4'-Stellung stark nach Grün, in 5,5'- und 7,7'-Stellung schwach nach Grün, in 6,6'-Stellung nach Violett. Z. B. färben 4,4'-Dibromindigo grünblau, 6,6'-Dibromindigo violett (Antiker Purpur), 5,5'- und 7,7'-Dibrom- sowie 5,5',7,7'-Tetrabromindigo etwas grüner und bedeutend reiner (*D. R. P.* 193 438 *Ciba*) als Indigo.

Von den symmetrischen Indigoderivaten sind noch im Handel der aus o-Toluidin nach dem Glycinverfahren erhältliche 7,7'-Dimethylindigo, Indigo GT, ferner der

5,5′,7,7′-Tetrabrom-6,6′-diaminoindigo (Cibabraun R), der durch Bromierung (*D.R.P.* 221 531 *Ciba*) des aus 2,4-Dinitrobenzaldehyd und Aceton erhaltenen 6,6′-Diaminoindigo gewonnen wird.

Ersetzt man im Indigo den Benzolkern durch Naphthalin, so entstehen die Naphthindolindigos. Von den 4 theoretisch möglichen und synthetisch dargestellten symmetrischen Produkten, dem Bis-1,2-, Bis-2,1-, Bis-2,3- und dem Bis-1,8-(peri)-naphthindolindigo konnte nur das 2,1-Derivat durch Dibromierung (*D.R.P.* 193 970 *Ciba*) in einen technisch wertvollen Farbstoff übergeführt werden (Cibagrün G, Bd. **III**, 436).

Unsymmetrische Küpenfarbstoffe der Indolreihe. Auf die wichtigste Darstellungsmethode für diese Farbstoffe, Umsetzung von aromatischen *OH*-Verbindungen (mit freier o-Stellung) oder allgemein cyclischen Verbindungen mit einer reaktionsfähigen Methylengruppe $-CH_2-CO-(-CH=C-OH-)$ mit Isatinchlorid bzw. Isatinaryliden, wie Isatinanilid oder Isatin-(p-dimethylamino)-anil wurde bereits hingewiesen. Von diesen Verbindungen (bzw. deren Substitutionsderivaten) wird die erste technisch durch Erwärmen von Isatin mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in Benzol (Chlorbenzol u. s. w.) dargestellt und ohne Isolierung mitsamt dem gebildeten Phosphoroxychlorid mit dem betreffenden Phenol in einem wasserfreien Lösungsmittel zur Reaktion gebracht, während Isatin-α-anilid nach der SANDMEYERschen Synthese aus Diphenylthioharnstoff, Isatin-(-p-dimethylamino) anil nach PUMMERER (*B.* **42**, 4269 [1909]) aus Indoxyl oder Indoxylcarbonsäure mit Nitrosodimethylanilin gewonnen wird. Von den entstehenden, sich meist krystallisiert abscheidenden indigoiden Farbstoffen sind die der Benzol- und Naphthalinreihe (aus Dioxybenzolen, α-Naphthol) häufig zu leicht zersetzlich; sie können durch nachträgliches Bromieren alkalibeständiger gemacht werden. Die Anthracenindolindigos genügen als solche den färberischen Ansprüchen. Die Nuancen der Farbstoffe liegen durchgängig zwischen Violett bis Grünblau und übertreffen meist an Reinheit den Indigo.

Handelsprodukte sind folgende: Alizarinindigo 3 R (*I. G.*) (Bd. **I**, 210), Bromderivate des Naphthalinindolindigos (*D. R. P.* 237 199). Alizarinindigo R, B und G (*I. G.*) (ebenda), Anthracenindolindigo aus α-Anthrol bzw. 4-Oxyacenaphthen und Isatinchlorid (Dibromisatinchlorid) (s. Bd. **I**, 210) (*D. R. P.* 237 266).

Helindonblau 3 GN, Anthron-indolindigo aus α-Oxyanthron und Isatinchlorid bzw. -anilid (Formel VII; *D. R. P.* 242 053, s. auch Bd. **VI**, 132). Alizarinindigoschwarz BG, Indanthrendruckschwarz BGA (*I. G.*) sind substituierte Naphthalinindolindigo, dargestellt aus Dichlorisatinchlorid und 1-Oxy-5(6)-benzoylaminonaphthalin (*D. R. P.* 292 360, 292 569, *Kalle*), Indoxyl und β-Naphthochinonsulfosäure und aryliert (Reaktionsvorgang s. S. 253) (*D. R. P.* 286 151, *Kalle*). Ein sehr echter grüner Küpenfarbstoff entsteht durch Kondensation von 2,3-Naphthisatinchlorid mit 1-Oxy-4-methoxynaphthalin (*F. P.* 634 305, *I. G.*).

Von praktischem Interesse sind auch die Kondensationsprodukte von Indoxyl mit o-Diketonen, vor allem mit Isatin. Es reagiert die 3-Ketogruppe, und es entstehen Farbstoffe vom Typus des Indirubins (Indigorot). Cibaheliotrop B (*Ciba*) = Tetrabromindirubin (*D. R. P.* 192 682, *Ciba*). Helindonviolett B = bromiertes Methylindirubin. 2,1-Naphthindoxyl gibt mit 5,7-Dibromisatin nach *D. R. P.* 451 720 (*Ciba*) einen braunen Küpenfarbstoff der Indirubinreihe.

Bis-thionaphthen-2,2′-indigo (Thioindigo). Der Farbstoff wurde zuerst von P. FRIEDLÄNDER 1906 (*B.* **36**, 1062; *A.* **351**, 410) nach einem Verfahren dargestellt, welches dem der Indigosynthese aus Anthranilsäure bzw. Indoxylcarbonsäure entspricht und sich auch in der Folge nach zahlreichen anderen Synthesen als das technisch brauchbarste erwiesen hat (*Kalle*, *D. R. P.* 192 075, 194 237). Anthranilsäure wird über ihre Diazoverbindung in Thiosalicylsäure verwandelt, diese mit Chloressigsäure in alkalischer Lösung umgesetzt und die glatt entstehende Phenyl-

thioglykol-o-carbonsäure durch Erhitzen mit Ätznatron zu 3-Oxythionaphthen-carbonsäure kondensiert:

$$C_6H_4\langle{}^{CO_2H}_{NH_2} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO_2H}_{SH} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO_2H}_{S-CH_2\cdot CO_2H} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{S}\rangle C-CO_2H$$

Diese Säure bzw. das durch Kohlendioxydabspaltung entstehende, dem Indoxyl entsprechende Oxythionaphthen haben sich bisher als die am leichtesten zugänglichen und wichtigsten Ausgangsprodukte für die Synthese indigoider Farbstoffe der Thionaphthenreihe erwiesen. Abweichend vom Indoxyl führt Luftsauerstoff die Verbindungen nur sehr langsam und unvollständig in Thioindigo über. Dagegen scheidet sich auf Zusatz von alkalischen Oxydationsmitteln, wie Ferricyankalium u. a., zu der wässerigen Lösung ihrer Salze der Farbstoff fast quantitativ in roten Flocken aus, die in dieser Form trocken oder als 20%ige Paste unter der Bezeichnung Thioindigorot B (*Kalle*) in den Handel kam. Jetzige Bezeichnung Helindonrot (*I. G.*), Cibarosa B (*Ciba*). (Durch Dibromierung in *konz.* H_2SO_4 entsteht aus letzterem Cibabordeaux B [*Ciba*, *D. R. P.* 225 132], ein 5,5′-Dibromthioindigo).

Krystallisiert erhält man den Thioindigo in flachen, braunroten Nadeln durch Sublimation (orangeroter Dampf) oder aus hochsiedenden Lösungsmitteln, in denen er in der Hitze mit blaustichig roter Farbe und intensiv gelbroter Fluorescenz löslich ist. Das Absorptionsspektrum (in Xylol) zeigt 2 Streifen in Gelbgrün mit dem Maximum der Absorption bei λ 502 und 544. Alkalische Reduktionsmittel (Hydrosulfit) geben eine schwach gelbliche Küpe, aus der pflanzliche und tierische Fasern blaustichig rot gefärbt werden. Die Färbungen übertreffen die des Indigos erheblich an Lichtechtheit und Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel (Chlorkalk u. s. w.) und bedingen vornehmlich die Wichtigkeit dieses ersten rein roten Küpenfarbstoffs.

Die intensive Bearbeitung dieses Gebiets ergab in der Folge noch verschiedene andere Bildungsweisen bzw. Darstellungsmethoden für Thioindigo:

Aus Phenylthioglykol-o-carbonsäure läßt sich der Farbstoff in einer Operation erhalten (*Ciba*, *D. R. P.* 187 586), wenn man die Säure einige Zeit mit Nitrobenzol kocht, ein für präparative Zwecke bequemes, für technische nicht glatt genug verlaufendes Verfahren.

Nach einer Beobachtung der *BASF* (*D. R. P.* 237 773, 205 324, 221 465) setzt sich Thiosalicylsäure mit Dichloräthylen zu Acetylen-bis-thiosalicylsäure um, die durch Chlorsulfonsäure direkt zu Thioindigo kondensiert wird:

$$C_6H_4\langle{}^{CO_2H}_{SH} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO_2H}_{S}-CH=CH-{}_{S}\rangle C_6H_4{}^{HO_2C} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{S}\rangle C=C\langle{}^{CO}_{S}\rangle C_6H_4$$

Der Farbstoff entsteht ferner recht glatt durch Oxydation von o-Mercapto-acetophenon in alkalischer Lösung schon durch Luftsauerstoff (*M. L. B.*, *D. R. P.* 198 509).

Bei den Substitutionsprodukten des Thioindigos konnte die auch bei anderen indigoiden Farbstoffen beobachtete Gesetzmäßigkeit konstatiert werden, daß die Nuance durch Substitution in 6-Stellung nach Gelb, in 5-Stellung nach Blau verschoben wird:

$$C_2H_5O-C_6H_3\langle{}^{CO}_{S}\rangle C=C\langle{}^{CO}_{S}\rangle C_6H_3-OC_2H_5$$

gelbstichig rot

$$C_2H_5O-C_6H_3\langle{}^{CO}_{S}\rangle C=C\langle{}^{CO}_{S}\rangle C_6H_3-OC_2H_5$$

violettblau

Man erhält derartige Derivate durch Verwendung substituierter Anthranilsäuren als Ausgangsmaterialien. Die Äthoxyanthranilsäuren bzw. die Äthylmercaptoanthranilsäuren lassen sich technisch durch partielle Reduktion der 2,4-Dinitrobenzoesäure zu Amino-o-nitrobenzoesäure, Ersatz der NH_2-Gruppe durch OC_2H_5 (SC_2H_5) u. s. w. gewinnen und in die entsprechenden 6,6′-Diäthoxy- bzw. Diäthylmercaptothioindigos überführen, die als Helindonorange R (*M. L. B.*, *D. R. P.* 239 090), Thioindigoorange R (*Kalle*) bzw. Helindonscharlach S (*M. L. B.*, *D. R. P.* 239 089) in den Handel kommen. Helindonscharlach R (*M. L. B.*, *D. R. P.* 213 465) ist dibromiertes Helindonorange R.

Aus demselben Ausgangsmaterial ist auch 6,6′-Diaminothioindigo herstellbar, dessen Dibromderivat die Bezeichnung Helindonorange D (*M. L. B.*, *D. R. P.* 198 644) führt.

Eine weitere Anzahl von Substitutionsprodukten konnte nach einem etwas einfacheren Verfahren erhalten werden. Analog dem Phenylglycin läßt sich auch bei der Phenylthioglykolsäure durch rauchende Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure unter Wasserabspaltung Ringschluß herbeiführen, wobei die Bildung von Sulfosäuren durch die Anwesenheit negativer, die Sulfurierung erschwerender Gruppen verhindert werden kann. Die erforderlichen substituierten Phenylthioglykolsäuren können aus den entsprechend substituierten Anilinen (über die Thiophenole u. s. w.) gewonnen werden, z. B.:

Handelsprodukte dieser Provenienz sind Helindonrot 3 B, Indanthrenrotviolett RH (*I. G.*), Thioindigorot 3 B (*Kalle, D. R. P.* 241 910), Cibarot 3 B gleich 5,5'-Dichlor-7,7'-dimethyl-2,2'-bisthionaphthenindigo aus p-Chlor-o-toluidin (s. o.), Thioindigoviolett 2 B (*Kalle, D. R. P.* 245 544), gleich 5,5'-Dichlor-4,4'-dimethyl-7,7'-dimethoxythioindigo aus 1-Amino-2-methoxy-4-chlor-5-methylbenzol, Cibarot B (= Cibarosa BG), Thioindigorosa RN = 6,6'-Dichlor-2,2'-bisthionaphthenindigo aus p-Chloranthranilsäure ($CO_2H = 1$, $NH_2 = 2$, $Cl = 4$), Helindonrosa BN, Thioindigorosa BN gleich 6,6'-Dibrom-4,4'-dimethyl-2,2'-bisthionaphthenindigo, Thioindigograu 2 B (*D. R. P.* 252 771), Indanthrengrau 6 B (*I. G.*) gleich 7,7'-Diamino-5,5'-dichlorthioindigo aus o-Nitro-p-chloranilin.

Zu einer technisch interessanten Synthese derartiger symmetrischer Thioindigofarbstoffe führten die grundlegenden Beobachtungen von RICH. HERZ (*Cassella*). Durch Einwirkung von S_2Cl_2 auf aromatische Amine (oder deren Chlorhydrate) mit unbesetzter o-Stellung entstehen Thiokörper (I), die durch Hydrolyse oder Reduktion in o-Aminothiophenole (II) verwandelt werden können. Je nach dem Amin und den Reaktionsbedingungen kann zugleich Chlorierung in p-Stellung zur NH_2-Gruppe eintreten. Durch Kondensation mit Monochloressigsäure erhält man die o-Aminothioglykolsäuren (III):

I II III

Diese werden entweder diazotiert, in die o-Cyan-glykolsäuren übergeführt, verseift, zum Thionaphthenderivat kondensiert und zum Thioindigo oxydiert (IV) (*D. R. P.* 360 690, *Cassella*; *Friedländer* XIV, 908 u. s. w.) oder über die Acetylderivate direkt mit Chlorsulfonsäure in 7,7'-Diaminothioindigo verwandelt (V) (*D. R. P.* 414 084, *Cassella*).

IV
Indanthrenbrillantrosa R

V
Hervorragend echtes Blau

Die symmetrischen Bis-naphththiophenindigos, die zum Teil schon von FRIEDLÄNDER (*A.* 388, 1) hergestellt wurden, sowie die unsymmetrischen Naphthithioindigos erfuhren namentlich in letzter Zeit intensive Bearbeitung. Der Bis-1-chlor-2,3-naphththiophenindigo, dargestellt nach *D. R. P.* 456 864 (*I. G.*), ist als Helindonblau B im Handel; er färbt ein hervorragend echtes Blau.

Die Naphthothiofuran-1,2-dione, dargestellt nach *D. R. P.* 402994 (*Ciba*) aus Thionaphtholen und Oxalylchlorid, lassen sich mit den verschiedenen Oxythionaphthenen kondensieren. Ferner erhält man aus den Naphthoxythiophenen, die aus den entsprechenden Thiofurandionen (*D. R. P.* 455280, *Ciba*) erhältlich sind, durch Kondensation mit den Oxythionaphthenaniliden zahlreiche indigoide Farbstoffe, die sich durch hervorragende Echtheitseigenschaften auszeichnen. In diese Klasse gehören Cibabraun G, RR, Cibabordeaux 2R und Cibaviolett 6R; 2-Amino-1,8-naphthoxypenthiophen (dargestellt nach Herz aus β-Naphthylamin) gibt mit 2,3-Diketodihydro-4,5-benzo-6-chlorthionaphthen-2-(p-dimethylamino)-anil ein reines gelbstichiges Grün (Indanthrenbrillantgrün 4G) (mit 4,5,6-Trichlorisatin-α-chlorid ein reines Grün); *D. R. P.* 445218 (*Cassella*).

Gemischte Indigo-Thioindigofarbstoffe. Auf die Fähigkeit des Oxythionaphthens, Naphthoxythiophens, sich mit cyclischen α-Diketonen zu indigoiden Farbstoffen zu vereinigen, wurde bereits hingewiesen. Technische Bedeutung erlangte der von A. Grob (*B.* 41, 3331; *D. R. P.* 205377, 224158) dargestellte Acenaphthenthionaphthenindigo aus Acenaphthenchinon und Oxythionaphthen:

$$C_{10}H_6{<}\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix} + \begin{matrix}C(OH)\\\|\\HC\end{matrix}{>}S\text{-}C_6H_4 \rightarrow C_{10}H_6{<}\begin{matrix}CO\\|\\C\end{matrix}{=}C{<}\begin{matrix}CO\\S\end{matrix}{>}C_6H_4$$

Er färbt aus seiner violetten Küpe rote Töne von großer Reinheit und Echtheit und kommt als Thioindigoscharlach 2G (*Kalle*), Helindonechtscharlach C (*M. L. B.*), Cibascharlach G (*Ciba*), Cibarot R (monobromiert) (*B.* 55, 2972 [1922]) in den Handel. Ein echtes Rot färbt auch der Acenaphthennaphththiophenindigo aus Acenaphthenchinon und 2,3-Naphthoxythiophen (*D. R. P.* 400630, *Bayer*).

Die Beobachtung von Engi, daß Isatin-α-anilid mit Oxythionaphthen unter Abspaltung von Anilin reagiert (*D. R. P.* 190292, *Ciba*), führte zu einer ausgedehnten Entwicklung der indigoiden Farbstoffchemie. Der einfachste Vertreter (Küpenblau; s. S. 248) läßt sich durch nachträgliche Halogenierung in technisch wertvolle violette Farbstoffe überführen. Durch Übertragung der Reaktion einerseits auf die zahlreichen substituierten α-Anilide der Indoxyl- und Oxythionaphthenreihe und andererseits auf die verschiedenen Verbindungen mit reaktionsfähigen Methylengruppen ließen sich weitere technisch wichtige Erfolge erzielen. Später fand dann *Kalle* (*D. R. P.* 193150), daß Isatin-α-chlorid analog dem Isatin-α-anilid reagiert.

Während beim Isatin-α-Derivat die substituierte α-Ketogruppe in Reaktion tritt und Farbstoffe vom Typus des Indigos erhalten werden, reagiert beim Isatin die β-Ketogruppe (*D. R. P.* 182260, *Kalle*) unter Bildung von Farbstoffen vom Indirubintypus. Kombinationen erster Art sind: Tri-, Di- und Monobromthionaphthenindolindigo (Cibaviolett B, 3B, Cibagrau G), erhalten aus dem Küpenblau durch Bromierung in Nitrobenzol (*D. R. P.* 191098, *Ciba*), Thioindigoviolett R, ferner die neueren Kondensationsprodukte aus 5,7-Dichloroxythionaphthen und 5,7-Dibromisatin-α-chlorid (*D. R. P.* 451411, *Bayer*) violett, 1-Chlor-2,3-naphthoxythiophen und Isatinanilid (*D. R. P.* 433290, *I. G.*) blau, 7-Chlor-2,1-naphthoxythiophen und Dibromisatinchlorid (*D. R. P.* 469249, *I. G.*) violettrot.

Kombinationen zweiter Art sind: Thionaphthen-2-indol-3-indigo aus Oxythionaphthen und Isatin, Thioindigoscharlach R, sein Dibromderivat, aus Dibromisatin, Thioindigoscharlach G (*Kalle*, *D. R. P.* 182260), Cibarot G. 2,3-Naphthoxythiophen-2-dibromindol-3-indigo aus 2,3-Naphthoxythiophen und 5,7-Dibromisatin, ein hervorragend echtes Violettrot (*D. R. P.* 413941, *M. L. B.*).

Von sonstigen technisch zugänglichen α-Diketonen liefert Phenanthrenchinon violettbraune Farbstoffe; mit β-Naphthochinon bzw. dessen 4-Sulfosäure verläuft die Umsetzung mit Oxythionaphthen dagegen überraschenderweise ganz abweichend.

Unter Reduktion eines *Mol.* β-Naphthochinon entsteht aus einem zweiten *Mol.* ein sog. Indolignon, das infolge der Anwesenheit einer *OH*-Gruppe alkalilöslich ist, durch Esterifizieren oder Einwirkung aromatischer Amine aber in unlösliche violett- bis schwarzblaue Küpenfarbstoffe übergeführt werden kann.

Normale indigoide Farbstoffe der Thionaphthen-Naphthalinreihe lassen sich dagegen nach einer sehr allgemeinen Reaktion aus p-Azofarbstoffen des α-Naphthols (und dessen Substitutionsprodukten mit freier o-Stellung) erhalten, wenn man sie in wässeriger Lösung mit Oxythionaphthencarbonsäure kocht. Der Vorgang läßt sich in folgender Weise formulieren (*Kalle, D. R. P.* 282 890):

$$N{=}N{-}C_6H_4{-}SO_3H \quad + \quad \rightarrow \quad + NH_2{-}C_6H_4{-}SO_3H$$

und gestattet die Darstellung zahlreicher blau- und grünschwarzer Küpenfarbstoffe.

Eine bedeutende Neuerung auf dem Gebiete der indigoiden Farbstoffe sind die von der *Ciba* erfundenen Anthrachinon- und Anthracenindigos und -Thioindigos der 1,2-, 2,1- und 2,3-Reihe.

Sie werden erhalten aus den entsprechenden Chloranthrachinoncarbonsäuren durch Umsetzung mit Glykokoll oder Thioglykolsäure (bzw. Reduktion zu den Anthracenderivaten) und Kondensation zu Indoxyl- oder Thioindoxylverbindungen. Daraus entstehen leicht die Indigo- und Thioindigofarbstoffe.

Die Bis-anthrachinonindigos und -thioindigos sind technisch wertlos; sie besitzen zuviel küpbare *CO*-Gruppen, lassen sich darum wohl leicht verküpen, aber die Küpe hat keine Affinität zur Faser. Ebenfalls wertlos sind die Bis-anthracenindigos und -thioindigos; sie küpen sich äußerst schwer, die Küpe ist fast unlöslich.

Technisch verwendet werden die Kombinationen aus Anthrachinon- oder Anthracen-indoxylen, -thioindoxylen und deren Anilen mit Isatin, Isatinaryliden, Naphthisatinen, Naphthothiofurandionen, Acenaphthenchinon, Oxythionaphthenen, Naphthoxythiophenen und deren Derivaten. Als Beispiel sei erwähnt:

Cibanongrün GC (aus Anthracen-2,3-oxythiophen und Isatinanilid). *D. R. P.* 423 311, 425 352, 427 905, 431 674, 461 503, 469 248, *Ciba.*

Das Bestreben, Indigo, die Küpenfarbstoffe überhaupt, in der Anwendung zu vereinfachen, hat durch die Erfindung der ***Indigosole*** (s. d.) durch Marcel Bader und Ch. Sunder zu einem technisch großen Erfolge geführt.

Die Indigosole (S. 255) (*Durand, I. G.*), *Na*-Salze der Schwefelsäureester von reduzierten Küpenfarbstoffen, entstehen durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure, SO_3 u. s. w. auf Leukoküpenfarben in Pyridin, Umsetzung der schwerlöslichen Pyridinsalze mit Soda in leicht wasserlösliche Natriumsalze. Sie sind sehr beständig, reoxydieren sich nicht an der Luft und müssen auf der Faser mit sauren Oxydationsmitteln, wie $FeCl_3$, HNO_2, entwickelt werden. Diese Eigenschaft, d. h. das Färben ohne alkalische Küpen, bedingt ihre Wichtigkeit in der Wollechtfärberei und im Baumwollechtdruck. Handelsprodukte der Indigoreihe sind unter anderm: Indigosol O = Indigo; Indigosolbrillantrosa R = Indanthrenbrillantrosa R; Indigosol OR = Indigo R; Indigosolorange HR = Helindonorange R; Indigosol O4B = Indigo 4B; Indigosolschwarz JB = Indanthrendruckschwarz B (*Chim. et Ind.* **1924**, 449–460, *D. R. P.* 424 981; *Friedländer* XV, 592 u. s. w.).

Als Derivate des Indigos sind noch folgende Farbstoffe zu erwähnen: Indigogelb 3 G (Cibagelb 3 G) ist das Einwirkungsprodukt von Benzoylchlorid auf Indigo in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupfer (*F. P.* 434 824). Durch Bromieren entsteht

die Marke G, durch Reduktion die Marken 2 R, 5 R. Nach POSNER (*B.* **59**, 1827 [1926]) sind es Anthrachinonderivate. Lackrot B (*Ciba*) wird erhalten durch Kondensation von 2 *Mol.* Phenylessigsäurechlorid mit Indigo (*B.* **56**, 31 [1923]). Es läßt sich nicht mehr küpen, findet aber Verwendung als Pigmentfarbstoff.

Literatur: Einleitungen zu den Patentzusammenstellungen über indigoide Farbstoffe in *Friedländer* 8 bis 15. *A. Krebser* (*P. Friedländer †*).

Indigoschwarz B (*Ciba*) ist ein Küpenfarbstoff für Wolle und Baumwolle; für Baumwolle empfiehlt sich eine Nachbehandlung mit Chrom- und Kupfersalzen. Wolle wird nur abgesäuert. *Ristenpart.*

Indigosole (*Durand, I. G.*) sind die Leuko-schwefelsäure-ester indigoider und anderer Küpenfarbstoffe. Das eigentliche Indigosol des Indigos selbst wurde von MARCEL BADER zuerst erhalten (*Chim. et Ind.*, Sonder-Nr. Mai **1924**, 455); s. auch über Darstellung und Verwendung der Indigosole *D. R. P.* 424 981, 428 241, 435 787, 436 176, 410 972, 418 487, 431 250, 431 501, 433 146, 432 726, 441 371, 465 971 u. a.; *E. P.* 186 057, 202 630, 202 632, 231 889, 203 681, 212 546, 218 649, 220 964, 231 189, 260 303, 267 952 u. a.; *F. P.* 551 666 und *Zus. P.*, 571 264 und *Zus. P.*; *A. P.* 1 448 251, 1 639 206, 1 668 392, 1 575 958; 1 645 925 u. a.; *Schweiz. P.* 102 540 und *Zus. P.*

$O\cdot SO_3Na$ $O\cdot SO_3Na$ — C–NH — C–C — NH–C (Formel)

Man läßt 17,6 Tl. Chlorsulfonsäure zu 75 Tl. Pyridin in der Kälte und unter Umrühren zutropfen; dazu fügt man 13,2 Tl. sehr trockenen Leukoindigo, rührt 1h in der Kälte und eine weitere bei 50–60°. Dann wird mit der 5–8fachen Menge heißen Wassers verdünnt und filtriert. Aus dem Filtrat krystallisieren 80–90% des Pyridinsalzes des sauren Schwefelsäureesters. Dieses geht bei der Behandlung mit Natronlauge in das löslichere Natriumsalz über. Das Natriumsalz krystallisiert mit 10 *Mol.* H_2O in schwach grünlichen Krystallen. Es ist beständig gegen Alkalien, wird aber durch Säuren weitgehend zersetzt.

Milde Oxydationsmittel, aber noch nicht die Luft, verwandeln glatt in Indigo. Am besten eignet sich salpetrige Säure.

Man erhält z. B. ein mittleres Blau mit 60–100 *g* Indigosol und 12–20 *g* Natriumnitrit in 1 *l* Tränkungsbad und 20 *g* Salzsäure in 1 *l* Entwicklungsbad. Vor dem Entwickeln wird die Ware getrocknet.

Der so in der Faser erzeugte Indigo ist reib- und waschechter als der auf der Küpe gefärbte. Das Verfahren eignet sich besonders für den Reservedruck; denn jedes aufgedruckte Reduktionsmittel (z. B. Hydrosulfit NF) verhindert die Oxydation im sauren Entwicklungsbade.

Indigosol läßt sich auch als Dampfblau mit Natriumchlorat und Ammoniumvanadat, ähnlich wie Dampfanilinschwarz im Mather-Platt, entwickeln.

Auf Wolle wird Indigosol vorteilhaft essig- und ameisensauer gefärbt, gewaschen und mit Natriumnitrit und Schwefelsäure entwickelt.

Außer dem eigentlichen Indigosol O sind heute folgende Marken im Handel: Indigosol AZG, 1926; HB, 1926; O 4 B, O 6 B, OR, 1924; Indigosol-gelb HCG, 1925; -goldgelb JGK, 1928; -grün AB, 1928; IB, 1926; -orange HR, 1926; -rosa IR extra, 1927; -rot HR, 1926; -rotviolett IRH, 1928; -scharlach HB, 1926; -schwarz JB, 1926 und -violett AZB, 1925. *Ristenpart.*

Indischgelb G und R (*I. G.*) entsprechen Azoflavin 3 G und RS, Bd. **II**, 46. Die Marke FF aus dem Jahre 1904 ist besonders lebhaft (s. auch Bd. **V**, 323, unter Farbstoffe, tierische). *Ristenpart.*

Indium, *In,* Ordnungszahl 49, Atomgewicht 114,8, wurde 1863 von REICH und RICHTER in der Freiberger Zinkblende auf spektroskopischem Wege entdeckt und nach seiner charakteristischen indigoblauen Linie benannt. Es findet keine technische Verwendung. *G. Cohn.*

Indocarbon CL und SN (*I. G.*) sind nach dem *D. R. P.* 221 215 dargestellte schwarze Schwefelfarbstoffe, die dem Hydronblau (Bd. **VI**, 211) sehr nahestehen, und auch aus der Hydrosulfitküpe gefärbt werden können. Sie sind vorzüglich

wasch-, licht-, und säure-(„indanthren“)echt, und bedürfen keiner Schutzbehandlung mehr wie die übrigen Schwefelfarbstoffe, wenn sie heiß gelagert, sauer überfärbt oder geschwefelt werden sollen. *Ristenpart.*

Indochromin T (*Sandoz*) entspricht Brillantalizarinblau, Bd. **II**, 660, und hat die dort angegebene Formel. Die Marke RR hat die nebenstehende Formel und ähnliche Eigenschaften. *Ristenpart.*

Indochromogen S (*Sandoz*) (Formel I) ist der von A. Böniger 1893 nach *D. R. P.* 103 574 und 109 273 erhaltene Thiazinbeizenfarbstoff (*Friedländer* 5, 345 bis 47; *F. P.* 234 838; *E. P.* 3886—89); 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure wirkt in der Kälte und in schwach sodaalkalischer Lösung auf 4-Amino-dialkylanilin-3-thiosulfosäure. Die Verbindung (Formel II) geht beim Drucken in Gegenwart von Chromsalzen und nachherigen Dämpfen auf der Faser in den Chromlack des Thiazinfarbstoffes über. *Ristenpart.*

Indocyanin B (*I. G.*) ist ein licht- und waschechter saurer Azinfarbstoff für Wolle und Seide, der mit Chromfarbstoffen zusammengestellt werden kann und schwachsauer oder neutral gefärbt wird. *Ristenpart.*

Indoin A (*Geigy*), **Indoinblau** BB, EH (*I. G.*), 1891 von Julius erfunden, ist der basische Monoazofarbstoff aus diazotiertem Safranin und β-Naphthol. *D. R. P.* 61692 (*Friedländer* **3**, 794; **4**, 805, 806; **5**, 534). Färbt auf tannierte Baumwolle ein Indigoblau von guter Licht- und Waschechtheit. Die direkte Färbung ist mäßig echt, kann aber durch Nachbehandeln mit Tannin und Brechweinstein verbessert werden. Reduktionsätzen lassen Rot entstehen. Chlorat ätzt weiß. *Ristenpart.*

Indol, α,β-Benzopyrrol, wurde zuerst von A. Baeyer und C. A. Knop (*A.* **140** 4 [1866]; *A.* Spl. **7**, 56 [1870]) durch Erhitzen des aus Indigo erhaltenen Oxindols mit Zinkstaub gewonnen und erhielt seinen Namen, um als Muttersubstanz des Indigos gekennzeichnet zu werden. Über seine Geschichte s. A. Baeyer, *B.* **13**, 2254 [1880]; **33**, Sonderheft LVI [1900]. Eben dieser Forscher gab ihm die richtige Strukturformel (*B.* **3**, 517 [1870]). Indol ist eine in farblosen Blättchen krystallisierende Substanz vom *Schmelzp.* 52°; Kp_{762} 253—254°; Kp_5 123°. Es ist leicht flüchtig mit Wasserdampf und ziemlich leicht löslich in Wasser. Der Geruch ist für gewöhnlich charakteristisch fäkalartig, nach sorgfältigster Reinigung und bei genügender Verdünnung jedoch blumig und nicht unangenehm (A. Hesse, *B.* **32**, 2614 [1899]; **33**, 1591 [1900]).

Durch Einwirkung von Säuren wird die Verbindung verharzt oder polymerisiert. Es entstehen Diindol $(C_8H_7N)_2$ und Triindol $(C_8H_7N)_3$ (K. Keller, *B.* **46**, 726 [1913]; M. Scholtz, *B.* **46**, 1084, 1088 [1913]; B. Oddo, *Gazz. Chim. Ital.* **43**, I, 388 [1913]; O. Schmitz-Dumont und B. Nicolojannis, *B.* **63**, 323 [1930]). Sie bildet Alkalimetallsalze (R. Weissgerber, *B.* **43**, 3521 [1910]) und vereinigt sich mit Natriumbisulfit (A. Hesse, *B.* **32**, 2615 [1899]; R. Weissgerber, *B.* **43**, 3527 [1910]). Die alkoholische Lösung färbt einen Fichtenspan kirschrot.

Oxydationsmittel führen Indol in Indigo über (Ausbeute bis 40%) (M. Nencki, *B.* **8**, 727 [1875]; C. Engler und Janecke, *B.* **9**, 1415 [1876]; *BASF, D. R. P.* 130 629, 132 405; H. Pauly und K. Gundermann, *B.* **41**, 4002, 4007 [1908]; Ch. Porcher, *Bull. Soc. chim. France* [4] **5**, 526

[1908]). Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd konnte als Zwischenprodukt Indoxyl, als Nebenprodukt Indirubin beobachtet werden (CH. PORCHER).

Beim Erhitzen mit Ätzkali auf 200° liefert Indol o-Toluidin (R. WEISSGERBER und CH. SEIDLER, *B.* **60**, 2088 [1917]). Bei der elektrolytischen Reduktion erhält man aus Indol Indolin $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CH_2$ (*Kp* 229—230°; D_4^{20} 1,069) (G. PLANCHER und C. RAVENNA, Atti della Reale Accademia dei Lincei, Rendiconti [5] **14**, I, 632 [1905]; O. CARRASCO, *Gazz. Chim. Ital.* **38**, II, 307 [1908]; J. v. BRAUN und W. SOBECKI, *B.* **44**, 2158 [1911]; J. v. BRAUN, *B.* **45**, 1285 [1912]). Die Reduktion durch Wasserstoff mit Nickel als Katalysator gibt o-Toluidin (O. CARRASCO und M. PADOA, *Gazz. Chim. Ital.* **36**, II, 512 [1906]), o-Äthylanilin, Hexahydro-o-äthylanilin und Perhydroindol (Kp_{760} 185,5°; D_4^{20} 0,9472) (J. v. BRAUN, O. BAYER und G. BLESSING, *B.* **57**, 392 [1924]; R. WILLSTÄTTER, F. SEITZ und J. v. BRAUN, *B.* **58**, 385 [1925]).

Vorkommen. Indol bildet sich in kleinen Mengen bei der Pankreasverdauung von Eiweißkörpern, bei ihrer Fäulnis (M. NENCKI, *B.* **7**, 1596 [1874]; **8**, 336, 725 [1875]; **28**, 561 [1895]) und alkalischen Hydrolyse (W. KÜHNE, *B.* **8**, 208 [1875]; M. NENCKI, *Journ. prakt. Chem.* [2] **17**, 97 [1878]), meist zusammen mit Skatol (β-Methylindol). Es ist ein Bestandteil der Faeces (L. BRIEGER, *B.* **10**, 1030 [1877]; *Journ. prakt. Chem.* [2] **17**, 129 [1878]). Ferner sei sein Vorkommen in der Melasse — bei der Entzuckerung mit Baryt oder Strontian — erwähnt (E. O. v. LIPPMANN, *B.* **49**, 106 [1916]). In größeren Mengen (3—5%) ist es in den Schwerölen (*Kp* 220—260°) des Steinkohlenteers enthalten (R. WEISSGERBER, *B.* **43**, 3520, 3525 [1910]) sowie im carburierten Wassergasteer (1,2—1,9%) (R. L. BROWN und R. D. HOWARD, *Ind. engin. Chem.* **15**, 1147 [1923]). Interessant und wichtig ist weiter die Tatsache, daß es sich in gewissen ätherischen Ölen findet, so im Neroliöl (A. HESSE und O. ZEITSCHEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **66**, 504, 510, 515 [1902]) und im Jasminblütenöl (A. HESSE, *B.* **32**, 2611 [1899]), im letzteren anscheinend erst aus einer komplexen Verbindung durch den Prozeß der Enfleurage oder durch Dampfdestillation bei der Herstellung entstehend (A. HESSE, *B.* **33**, 1587 [1900]; **34**, 2929 [1901]; **37**, 1457 [1904]; R. v. SODEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] **69**, 267 [1904]). Auch im bitteren Pomeranzenblütenöl (U. GIUFFRÉ, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 2722) sowie im Extrakt der Blüten von Robinia pseudacacia wurde es nachgewiesen (ELZE, *Chem.-Ztg.* **34**, 814 [1910]), desgleichen im ätherischen Jonquilleblütenextraktöl (H. v. SODEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] **110**, 273 [1925]). Zur Abscheidung aus den Ölen dient zweckmäßig das Pikrat (*B.* **10**, 1263 [1877]: **12**, 1314 [1879]).

Darstellung. Synthetisch ist Indol auf den verschiedensten Wegen erhalten worden. Besonders charakteristisch ist seine Bildung aus o-Amino-ω-chlorstyrol $C_6H_4\langle{}^{CH=CHCl}_{NH_2}$ durch Erhitzen mit Natriumäthylat (A. LIPP, *B.* **17**, 1067 [1884]), geschichtlich wichtig seine erste Synthese durch Schmelzen von o-Nitrozimtsäure mit Kalihydrat und Eisenspänen (A. BAEYER und A. EMMERLING, *B.* **2**, 680 [1869]; BAEYER und N. CARO, *B.* **10**, 1264 [1877]). Es entsteht ferner durch pyrogene Zersetzung von Äthylanilin (BAEYER und N. CARO, *B.* **10**, 1262 [1877]) und aus Monomethyl-o-toluidin durch Erhitzen mit Nickel auf 300—330° (O. CARRASCO und M. PADOA, *Gazz. Chim. Ital.* **36**, II, 514 [1906]; s. auch J. THIELE und O. DIMROTH, *B.* **28**, 1411 [1895]; P. SABATIER und G. GAUDION, *Compt. rend. Acad. Sciences* **165**, 309 [1917]). Siehe ferner F. MÜLLER, *D. R. P.* 307 380 [1916].

Zur Darstellung im kleinen eignet sich am besten die Destillation der α-Indolcarbonsäure mit Kalk (G. CIAMICIAN und C. ZATTI, *B.* **22**, 1916 [1889]). Die Säure gewinnt man zweckmäßig, indem man o-Nitrotoluol mit Oxalester (und Natriumäthylat) zu o-Nitrophenylbrenztraubensäure kondensiert und diese mit Zinkstaub und Eisessig reduziert (A. REISSERT, *B.* **30**, 1036 [1897]; *D. R. P.* 92 794):

$$C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{NO_2} + {}^{CO_2\cdot C_2H_5}_{CO_2\cdot C_2H_5} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CO\cdot CO_2H}_{NO_2} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C{-}CO_2H \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle CH$$

Andere leidlich bequeme Verfahren s. R. A. WEERMAN, *D. R. P.* 213 713; *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **29**, 20 [1909]; *A.* **401**, 1, 12, 14 [1913]; W. GLUUD, *B.* **48**, 420 [1915]; *D. R. P.* 287 282 [1913]; J. VAN DER LEE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **44**, 1089 [1925]; C. MENITZESCU, *B.* **58**, 1063 [1925]; A. CH. RAY und S. DUTT, Journ. Indian Chem. Soc. **5**, 103; *Chem. Ztrlbl.* **1928**, 2370. Darstellung aus Anilin und Acetylen s. A. TSCHITSCHIBABIN, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **47**, 703 [1915]; R. MAJIMA, T. UNNO und K. ONO, *B.* **55**, 3854 [1922].

Zur Darstellung im großen geht man von der Fraktion 220—260° der Schweröle des Steinkohlenteers aus. Man befreit sie in bekannter Weise von Phenolen und starken Basen und erhitzt sie mit Natrium oder Natriumamid auf 100—250°. Das entstandene Indolnatrium wird mechanisch von den unangegriffenen Bestandteilen getrennt und durch Wasser zerlegt (GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG M. B. H., Duisburg-Meiderich, *D. R. P.* 223 304; R. WEISSGERBER, *B.* **43**, 3520, 3525 [1910]).

Zur Reinigung wird dieses Rohindol 5—6h bei etwa 100° mit Natrium verrührt; d. i. bei einer Temperatur, bei der Indol noch keine Natriumverbindung bildet, während seine Begleitstoffe, hochmolekulare Phenole und Thiophenole mit dem Metall reagieren. Die Menge des Natriums soll nicht wesentlich größer sein, als stöchiometrisch dem Gehalt an Begleitstoffen entspricht. Das reine Indol wird dann im Vakuum von den entstandenen Natriumverbindungen abdestilliert (GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG und O. KRUBER, *D. R. P.* 454 696 [1927]).

Ein anderes Verfahren benutzt die Indoxylschmelze der Phenylglycin-o-carbonsäure (s. Indigo, künstlicher). Diese enthält je nach den Versuchsbedingungen Indoxylcarbonsäure, welche leicht durch Abspaltung von Kohlendioxyd in Indoxyl übergeht, oder dieses selbst. Letzteres gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder Zinkstaub in guter Ausbeute Indol (D. VORLÄNDER und O. APELT, *B.* 37, 1134 [1904]; H. PAULY und K. GUNDERMANN, *B.* **41**, 4005 [1908]). Es ist aber auch leicht, die Indoxylschmelze entweder durch bloße Steigerung der Temperatur oder durch Zusatz von Reduktionsmitteln (Eisen) so zu gestalten, daß in ihr direkt Indol gebildet wird.

Man verschmilzt z. B. 200 *kg* phenylglycin-o-carbonsaures Natrium mit 400 *kg* Natriumhydroxyd und 50 *kg* Eisen 2 h bei 280–290° oder erhitzt 20 *kg* Kaliumsalz der Säure mit 500 *kg* Kaliumhydroxyd 2h auf 290°, löst in Wasser, verwandelt unverändertes Indoxyl durch Einblasen von Luft in Indigo und treibt aus dem Filtrat das Indol mit Wasserdampf über (*BASF, D. R. P.* 152 683; *Chem.-Ztg.* 27, 206 [1903]). Man kann auch die in üblicher Weise erhaltene Indoxylschmelze mit Wasser im Autoklaven auf 240° erhitzen und aus dem entstandenen Harz durch Destillation im Vakuum Indol – in einer Ausbeute von mindestens 20% der vorhanden gewesenen Indoxylsäure – gewinnen (*BASF, D. R. P.* 260 327).

Schließlich sei noch auf eine andere Indolquelle hingewiesen. Die durch Destillation tierischer Abfälle (Lederfalzspäne, Gewebehäute, Fleischfasern u. s. w.) gewonnenen Öle enthalten Pyrrol und Homologe. Sie werden durch Behandlung mit Schwefelsäure polymerisiert. Die entstandenen Verbindungen liefern bei der Destillation über Ätzkali Indol und Homologe (M. DENNSTEDT und F. VOIGTLÄNDER, *B.* 27, 479 [1894]; *D. R. P.* 125 489; J. MICHELMAN, *A. P.* 1 572 552 [1924]; Amer. Parfumer **20**, 141 [1925]; vgl. *Ind. engin. Chem.* **17**, 247 [1925]). Es dürfte nicht leicht sein, reine Verbindungen aus diesen Produkten zu isolieren.

Analytisches. Indol färbt einen mit starker Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschrot. Mit Nitrit gibt eine mit Salpetersäure angesäuerte Lösung einen roten Niederschlag bzw. in starker Verdünnung eine rote Färbung. Eine mit Nitroprussidnatrium bis zur Gelbfärbung versetzte Indollösung wird durch etwas Natronlauge tiefviolettblau, beim Ansäuern darauf rein blau gefärbt. Mit zahlreichen Aldehyden (Formaldehyd, Salicylaldehyd, Vanillin, p-Dimethylaminobenzaldehyd) gibt Indol bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure intensive rote, purpurne, violette Färbungen.

Zur quantitativen Bestimmung eignet sich das Pikrat (A. HESSE, *B.* 32, 2612 [2899]; **34**, 2923 [1901]; P. SISLEY, *Bull. Soc. chim. France* [4] **3**, 923 [1908]) sowie ein Kondensationsprodukt mit β-naphthochinonsulfosaurem Natrium (C. A. HERTER und M. L. FOSTER, *Chem. Ztrlbl.* **1906**, I, 875). Sehr geringe Mengen Indol kann man durch die Nitritfärbung colorimetrisch bestimmen (W. v. MORACZEWSKI, *Ztschr. physiol. Chem.* 55, 45 [1908]; H. F. ZOLLER, Journ. biol. Chem. **41**, 25 [1920]; H. BERGER, *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* 40, 225 [1920]).

Verwendung. Indol wird von der *I. G.* und der GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG M. B. H., Duisburg-Meiderich, technisch hergestellt. Es erteilt Parfümen eine gewisse Abrundung und Frische und findet deshalb zur Herstellung synthetischer Blumengerüche Verwendung (HEINE & CO., *D. R. P.* 139 822, 139 869).

Homologe Indole, 2-, 4-, 5- und 7-Methylindol, finden sich im Steinkohlenteer (O. KRUBER, *B.* **59**, 2752 [1926]; **62**, 2877 [1928]). Ihre Isolierung ist schwer.

2-Methylindol, Methylketol. *Schmelz.* 60°; Kp_{750} 272°; mit Wasserdampf flüchtig; Geruch indolähnlich. Die Verbindung wird nach der bekannten Synthese von E. FISCHER (*A.* **236**, 126 [1887]; s. auch GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG, *D. R. P.* 238 138; A. KORCYNSKI und L. KIERZEK, *Gazz. Chim. Ital.* 55, 361 [1925]) durch Erhitzen von Acetonphenylhydrazon mit Zinkchlorid leicht erhalten. Ein gutes Ausgangsmaterial ist auch o-Acettoluid. Aus ihm gewinnt man Methylketol in reichlicher Ausbeute durch Erhitzen mit trockenem Natriumäthylat auf 360–380° (W. MADELUNG, *B.* **45**, 1128 [1912]; vgl. A. H SALWAY, *Journ. chem. Soc. London* **103**, 1989 [1913]). Beim Erhitzen mit 2½ Tl. Natriumamid auf 250° erhält man aus 1 *kg* o-Toluidin 725 *g* Methylketol (A. VERLEY, *Bull. Soc. chim. France* [4] **35**, 1039 [1924]). Weniger gut ist das Verfahren der *I. G.* (*D. R. P.* 458 383 [1925]), die o-Acettoluid unter vermindertem Druck über gewisse Katalysatoren destilliert.

Verwendung für Azofarbstoffe s. *I. G., E. P.* 259 970 [1926]; 284 652 [1928] (für Celluloseester).

3-Methylindol, Skatol. Blättchen. *Schmelzp.* 95°; Kp_{755} 265°; mit Wasserdampf flüchtig; Geruch intensiv indolartig. Ist ein Bestandteil der menschlichen Faeces, in denen es zuerst entdeckt wurde, um nach dieser Darstellung seinen Namen zu erhalten (τὸ σκατός). Es entsteht bei der Fäulnis von Proteinen und findet sich im Zibet zu 0,1% (H. WALBAUM, *B.* **33**, 1903 [1900]). Auch in verschiedenen Holzarten, so im Holz von Celtis reticulosa und Nectandra wurde es aufgefunden. Zur Darstellung erhitzt man Propionaldehydphenylhydrazon mit etwas Zinkchlorid (E. FISCHER, *A.* **236**, 137 [1886]; A. E. ARBUSOW und W. M. TICHWINSKY, *B.* **43**, 2302 [1910]; s. auch GESELLSLHAFT FÜR TEERVERWERTUNG, *D. R. P.* 238 138), wobei man Ausbeuten von 73–74% erzielt. Entsteht auch durch Erhitzen von Chlorzinkanilin mit Glycerin auf 160–240°, ein billiges, wenn auch wenig ergiebiges Verfahren (O. FISCHER und L. GERMAN, *B.* **16**, 710 [1883]).

Verwendung gleich dem Indol zu Parfümeriezwecken. Beide Methylindole geben ähnliche Farbreaktionen wie die Muttersubstanz.

Darstellung vieler Homologen erfolgt nach der FISCHERschen Synthese sowie nach dem Verfahren der *I. G.*, *D. R. P.* 446 544 [1925]; 458 383 [1925]; s. auch A. VERLEY und J. REDUWÉ, *Bull. Soc. chim. France* [4] **37**, 189 [1925].

Literatur. A. G. und P. MIRGODIN, Indolsynthesen, tabellarische Übersicht von Indolderivaten, La Parfumerie moderne **14**, 140 [1921] *G. Cohn.*

Indomarin RL (*I. G.*), 1911, ist ein saurer Farbstoff. Er eignet sich besonders für das Färben leichter Konfektionsstoffe, da er schön gleichmäßig färbt und echt ist. Baumwollene Effektfäden bleiben weiß. *Ristenpart.*

Indonal (HIRSCH-APOTHEKE, Frankfurt am Main), Tabletten, enthaltend Veronal und Extractum Cannabis indicae, als Schlafmittel. *Dohrn.*

Indophenol in Pulver oder Teig (*Durand*), 1881 von WITT und KOECHLIN entdeckt, entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf α-Naphthol oder durch gemeinsame Oxydation von p-Aminodimethylanilin und α-Naphthol. Dunkelbraunes, in Wasser unlösliches Pulver, das durch Reduktion (Küpe) in eine farblose, in Alkalien lösliche Leukoverbindung übergeht, die Baumwolle blau färbt und früher zusammen mit Indigo verwendet wurde.

Andere ***Indophenole***, die durch gemeinsame Oxydation von p-Aminophenolen mit Phenolen oder p-Aminophenolen und ihren Derivaten mit aromatischen Aminen hergestellt werden, dienen als wertvolle Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Schwefelfarbstoffen (s. d.), wie z. B. Immedialindon, Immedialreinblau, Schwefelblau. *Ristenpart.*

Indulin, wasserlöslich, B (*Ciba*), Z (*Geigy*), grünlich (*I. G.*); s. Azinfarbstoffe, Bd. **II**, 19. *Ristenpart.*

Indulinbase (*Ciba*), s. Fettindulin R; ***Indulin***, spritlöslich (*Ciba*), s. Azinfarbstoffe, Bd. **II**, 19. *Ristenpart.*

Indulinscharlach (*I. G.*) ist der 1892 von C. SCHRAUBE nach *D. R. P.* 77226 durch Schmelzen von Azoabkömmlingen des Monoäthyl-p-toluidins mit salzsaurem α-Naphthylamin erhaltene basische Azinfarbstoff. Er färbt tannierte Baumwolle wasch- und chlorecht, ist ziemlich lichtecht und eignet sich besonders für den Kattundruck. Hauptsächlich dürfte er aber heute als Katalysator bei der Rongalitätze des 1-Naphthylaminbordeaux nach *D. R. P.* 184 381 verwendet werden. *Ristenpart.*

Infusorienerde (Bergmehl, Kieselgur) ist eine meist lockere, staubartige, selten festere Masse von weißer bis brauner Farbe, die aus Kieselpanzern von Diatomeen, namentlich Gallionella und Navicula, gebildet wird. Sie enthält der Hauptsache nach Kieselsäure, wechselnde Mengen von Wasser und wenig Eisenoxyd. Zur Aufbereitung wird sie meist geschlämmt und dann in Muffelöfen erhitzt.

Infusorienerde ist sehr absorptionsfähig, sie nimmt im Durchschnitt ihr 5faches Gewicht an Wasser auf; sie ist ein sehr schlechter Wärmeleiter (s. Bd. **VI**, 273), unverbrennbar und gegen chemische Einflüsse sehr widerstandsfähig. Von ihrer Saugfähigkeit wird Gebrauch gemacht bei der Herstellung von Dynamit (Bd. **IV**, 773), Heratol (Bd. **I**, 153), Hartspiritus (Bd. **VI**, 121), bei ihrer Verwendung als Verpackungsmaterial für ätzende Chemikalien, wie z. B. Brom. Über ihre Verwendung als Isoliermaterial s. Bd. **VI**, 272 und unter Diatomit (Bd. **III**, 657). Infusorienerde dient auch als Träger für Katalysatoren, wie z. B. Nickel (Bd. **V**, 171). Sie wird ferner benutzt als Putzmittel, zur Herstellung von Formsand und feuerfesten Steinen, als Füllmittel für Seifen, Farben, Gummiwaren u. s. w. *Ullmann.*

Inkretan (PROMONTA, Hamburg) ist ein Schilddrüsen-Hypophysen-Präparat, in dem die Schilddrüse und der Vorderlappen der Hypophyse zu einer optimalen Stoffwechselwirkung vereinigt sind, enthaltend 0,2 *mg* Jod in Schilddrüsenhormon. Anwendung zur Behandlung der Fettsucht. Tabletten. *Dohrn.*

Insulin s. Organpräparate.

Intestinol (HENNING, Berlin-Tempelhof). Tabletten zu je 0,1 Pankreatin, 0,05 Sekretin, 0,05 Natr. choleïnic., 0,15 Carbo medicinalis. Anwendung bei Verdauungs- und Stoffwechselerkrankungen. *Dohrn.*

Introcid (PATRATZ, Hamburg), eine Cer-Jod-Verbindung zur Injektion bei Tumoren, Tuberkulose, septischen Prozessen. *Dohrn.*

Intus (M. ELB, Dresden). Tabletten aus Veronal und Phenacetin (1:2). *Dohrn.*

Inulin, $(C_6H_{10}O_5)x + H_2O$, ist ein komplexes Kohlenhydrat, das namentlich für Kompositen und ihnen nahestehende Pflanzenfamilien charakteristisch ist und in ihnen die Rolle eines Reservestoffs, d. i. eines Materials für künftige Vegetationsperioden, spielt. Es findet sich besonders reichlich in den Knollen der Dahlien (Dahlia variabilis; 9,2–13,4%), den Wurzelstöcken der Zichorie (10,4–15,7%), in den Topinamburknollen (Helianthus tuberosus, Jerusalem-Artischocke; 15,5%; A. T. SHOHL, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 2754 [1923]; s. auch H. COLIN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **166**, 224 [1918]), stets begleitet von Verbindungen ähnlicher Natur, die seine Eigenschaften, namentlich Löslichkeit und optisches Verhalten, mehr oder weniger beeinflussen. Um die wissenschaftliche Erforschung des Inulins hat sich in neuerer Zeit H. PRINGSHEIM verdient gemacht.

Inulin ist ein weißes, hygroskopisches Pulver, aus mikroskopischen, doppeltbrechenden Aggregaten bestehend. Aus warmem Wasser, in dem es sehr leicht löslich ist, scheidet es sich schwierig und langsam, schneller auf Zusatz von Alkohol wieder ab. In kaltem Wasser ist es sehr schwer (1 : 10 000 bei 15°), in absolutem Alkohol fast gar nicht löslich. Es dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links ($[\alpha]_D^{17}$ –36,55°; M. BERGMANN und E. KNEHE, *A.* **449**, 302 [1926]), gibt mit Jodlösung keine Färbung und reduziert nicht FEHLINGsche Lösung. Durch verdünnte Säuren wird Inulin viel leichter als Stärke hydrolysiert, dabei in einer Ausbeute von etwa 90% der Theorie Fruchtzucker als alleiniges Monosaccharid liefernd (vgl. PH. DE VILMORIN und F. LEVALLOIS, *Bull. Soc. chim. France* [4] **13**, 1060 [1913]). In geringer Menge wurde bei dieser Hydrolyse als Nebenprodukt ein Difructoseanhydrid $C_{12}H_{20}O_{10}$ beobachtet (R. F. JACKSON und S. M. GOERGEN, *Chem. Ztrlbl.* **1929**, II, 1653). Durch Diastase und Pankreassaft wird Inulin nicht gespalten, wohl aber durch Inulase, ein in den Topinamburknollen vorkommendes Enzym. Vom Organismus höherer Tiere wird es assimiliert (s. H. BIERRY, *Compt. rend. Acad. Sciences* **150**, 116 [1910]).

Die Darstellung des Inulins aus Zichorie wurde bereits bei Fructose (Bd. V, 434) ausführlich beschrieben. Für Darstellung aus Artischocken s. auch J. J. WILLIAMSON, Journ. Biol. Chem. **51**, 275 [1922]. Siehe ferner INDUSTRIAL TECHNICS CORP., Schenectady, *A. P.* 1 616 166, 1 616 167 [1920]. Ältere Literatur über Darstellung in kleinerem Maßstabe s. H. KILIANI, *A.* **205**, 147 [1880]; C. TANRET, *Bull. Soc chim. France* **9**, 629 [1893]; BÉCHAMP, ebenda **9**, 212 [1893]; A. L. DEAN, *Amer. chem. Journ.* **32**, 69 [1904].

Verwendung. Inulin dient zur Gewinnung von Lävulose (Bd. V, 432), die für Diabetiker der beste Zuckerersatz ist. Es wird vom Diabetiker besser als Traubenzucker und Fruchtzucker ausgenutzt (R. OFFENBACHER und W. ELIASOW, *Münch. med. Wchschr.* **69**, 1508 [1922]. Es kann durch ein physiologisches Verfahren direkt in der Pflanze verzuckert und auf diesem Wege in billige Nährpräparate umgewandelt werden (V. GRAEFE, *Naturwiss.* **1**, 786 [1913]). Ferner ist es statt des Weizens zum Brotbacken zu verwenden (S. STEIN, *Chem.-Ztg.* **32**, 426 [1908]; G. TEYXEIRA, Boll. Chim. Farm **43**, 605 [1904]). Schließlich sei erwähnt, daß man die Topinamburknollen ihres hohen Inulingehaltes wegen zur Spiritusfabrikation vorgeschlagen hat (J. KOCKS, *Ztschr. Spiritusind.* **32**, 101 [1909]). L. LILIENFELD (*Ö. P.* 82866 [1913]) will Inulinäthyläther, erhalten aus Inulin mit Diäthylsulfat und Natronlauge, zur Herstellung von plastischen Massen, Kunstfäden u. s. w. verwenden.

Quantitative Bestimmung des Inulins in Zichorie s. A. DANIEL und A. BEUTHER, *Dtsch. Zuckerind.* **45**, 51 [1920].

Literatur: E. O. v. LIPPMANN, Die Chemie der Zuckerarten. Braunschweig 1904, S. 795 ff. – H. PRINGSHEIM, Die Polysaccharide. Berlin 1923. – Zuckerchemie. Leipzig 1925. – P. KARRER, Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate. Leipzig 1925. *G. Cohn.*

Invertzucker s. Zucker.

Ionen (vom griechischen ἰόν, gehend, wandernd) nennt man seit FARADAY (1833) diejenigen Bestandteile der Elektrolyte, welche beim Durchgang des elektrischen Stromes an die Elektroden wandern und dort ihre Ladungen an positiver oder negativer Elektrizität abliefern.

Z. B. wandern in wässeriger Chlornatriumlösung die Natriumionen mit positiver Ladung zur Kathode, die Chlorionen mit negativer Ladung zur Anode. Indem den betreffenden Atomen oder Atomgruppen je nach ihrer chemischen Wertigkeit ein, zwei, drei oder mehr Einheiten elektrischer Ladung zugeschrieben werden, findet das FARADAYsche Grundgesetz der Elektrolyse eine einfache Begründung. Durch die Schreibweise $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und Cl', SO_4'' u. s. w. unterscheidet man die Ionen von den nichtgeladenen Atomen oder Atomgruppen und gibt zugleich mit dem Sinn auch die Zahl ihrer Ladungen an.

ARRHENIUS stellte 1887 die Theorie auf, daß diese Ionen in den Elektrolyten, auch ohne daß elektrischer Strom hindurchgeleitet wird, vorhanden sind, und schlug durch diese kühne Annahme die Brücke von der Elektrochemie zur osmotischen Theorie VAN'T HOFFs. Daß die „starken" Elektrolyte z. B. den Gefrierpunkt des Wassers viel stärker erniedrigen, als dem Gehalt der Lösung entspricht, erklärt sich nach der ARRHENIUSschen Ionentheorie dadurch, daß ein großer Teil der Moleküle in ihre Ionen gespalten und infolgedessen die Anzahl der kleinsten Teile des gelösten Stoffes entsprechend größer ist. Auf Grund der weiteren Annahme, daß bei sehr hoher Verdünnung die Elektrolyte praktisch vollständig in ihre Ionen zerfallen sind, lehrte ARRHENIUS den elektrolytischen Dissoziationsgrad einer Lösung aus dem Verhältnis ihrer elektrischen Leitfähigkeit zu dem Grenzwert ihrer Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bestimmen; er zeigte, daß die so erhaltenen Dissoziationsgrade mit den Zahlen, welche man aus der Gefrierpunkterniedrigung, der Siedepunkterhöhung oder dem osmotischen Druck herleitet, genügend übereinstimmen.

In folgerichtigem Ausbau haben OSTWALD und seine Schüler die Ionentheorie auf alle möglichen Gebiete der Chemie angewendet. Viele wichtige Vorgänge, z. B. die Neutralisation und die meisten Reaktionen der analytischen Chemie, wurden aufgeklärt; manche bisher unbestimmte Begriffe, z. B. die „Stärke" von Säuren und Basen, konnte man nunmehr in Zahlenwerten ausdrücken. Von dem übertriebenen Bestreben, sämtliche Umsetzungen in wässeriger Lösung durch Ionenreaktionen zu erklären, ist man im Laufe der Jahre zurückgekommen.

Hydratation der Ionen. Die ursprünglichen einfachen Anschauungen über die Beschaffenheit der Ionen sind später dahin ergänzt worden, daß die Ionen sehr wahrscheinlich mit einer Hülle des Lösungsmittels umgeben sind. Z. B. berechneten RIESENFELD und REINHOLD (*Ztschr. physikal. Chem.* **66**, 672 [1909]) aus Messungen der Überführungszahl und der Beweglichkeit, daß von einem Kaliumion in sehr verdünnter Lösung rund 20, vom Natriumion rund 70 Wassermoleküle mitgeführt werden.

Gasionen. Die Untersuchungen über die Leitung des elektrischen Stromes in Gasen haben auch hier zu der Annahme von Ionen geführt, welche aber in den Gasen nicht von vornherein vorhanden sind, sondern durch äußere Ursachen erzeugt werden, z. B. durch Verbrennung (darauf beruht die Stromleitung in Flammengasen) und andere chemische Umsetzungen, ultraviolettes Licht, Röntgenstrahlen, radioaktive Strahlungen. *K. Arndt.*

Ipecopan (*Sandoz*). Tabletten, enthaltend die Alkaloide des Opiums und der Ipecacuanha. *Dohrn.*

Irasphan (LAVES, Hannover), eine Mischung der Strontiumsalze der Acetylsalicylsäure und der Phenylcinchoninsäure. Anwendung bei Grippe und Rheumatismus. *Dohrn.*

Irgafarbstoffe (*Geigy*) lassen sich auf Gewebe ohne Dämpfen wasch- und wasserecht drucken und malen. *Ristenpart.*

Irgalithfarbstoffe (*Geigy*) sind Azofarbstoffe für die Lackindustrie von hervorragenden Echtheitseigenschaften. Hierher gehören Irgalithechtrot 4 B, P 4 R und Irgalithrot PB, PG. *Ristenpart.*

Iridium, *Ir*, Ordnungszahl 77, Atomgewicht 193,1, entdeckt 1804 von S. TENNANT in dem bei der Behandlung der Platinerze mit Königswasser ungelöst bleibenden Rückstande, erhielt seinen Namen von der wechselnden Farbe seiner Salzlösungen. Es ist in gegossenem und poliertem Zustande ein rein weißes Metall vom Aussehen und Glanz des polierten Stahles und ist härter als Platin; doch wird

es durch Hämmern bei Weißglut duktil (J. W. STAITE, *E. P.* 12212 [1848]; N. L. MÜLLER, *Ztschr. angew. Chem.* **261**, 422 [1913]). Es krystallisiert dimorph, u. zw. regulär und hexagonal-rhomboedrisch. Mit dem *spez. Gew.* $D_4^{17,5}$ 22,395 (F. MYLIUS und R. DIETZ, *B.* **31**, 3188 [1899]) ist es das schwerste aller Metalle. *Schmelzp.* 2225° (O. RUFF, *B.* **43**, 1571 [1911]; derselbe und O. GOECKE, *Ztschr. anorgan. Chem.* **24**, 1461 [1911]). Iridium ist im elektrischen Lichtbogenofen destillierbar (H. MOISSAN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **142**, 193 [1906]; *Bull. Soc. chim. France* [3] **35**, 276 [1906]). Die unterste Grenze seiner Flüchtigkeit im Vakuum liegt bei 600° (A. KNOCKE, *B.* **42**, 209 [1909]). In Legierung mit Platin erhöht es dessen Flüchtigkeit oberhalb 900° sehr beträchtlich (G. K. BURGESS und R. G. WALTENBERG, *Compt. rend. Acad. Sciences* **1916**, II, 725; vgl. auch W. CROOKES, *Proceed. Roy. Soc. London* A. **86**, 461 [1912]). Der lineare Ausdehnungskoeffizient ist bei −190 bis 17° 0,00000568, bei 17−100° 0,00000658 (E. GRÜNEISEN, *Ann. Physik* [4] **33**, 33, 65 [1910]; S. VALENTINER und J. WALLOT, *B.* **46**, 837 [1915]). Spezifische Wärme beträgt 0,0323 (U. BEHN, *Ann. Physik* [NF] **66**, 237 [1898]; VIOLLE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **89**, 702 [1879]). In höchst fein verteilter Form (Iridiummohr oder -schwarz) erhält man das Metall durch Behandlung von Iridiumsesquichlorid oder -oxyd mit Ameisensäure. Das schwarze Pulver ist gleich dem Platinmohr durch starke katalytische Kraft ausgezeichnet. Auch kolloidales Iridium (C. PAAL und C. AMBERGER, *B.* **37**, 137 [1904]; A. GUTBIER und G. HOFMEIER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **71**, 363 [1905]; C. PAAL, *B.* **50**, 722 [1917]) ist bekannt. Iridium kann Wasserstoff okkludieren (A. GUTBIER, B. OTTENSTEIN, G. L. WEISSE, *B.* **52**, 1366 [1919]). Während das reine gegossene Metall von Königswasser nicht aufgenommen wird, löst es sich in diesem als Mohr oder in Legierung mit Platin. Iridium ist in bezug auf die Angreifbarkeit gegen Chemikalien das edelste Metall (E. R. THEWS, Chem. Fabrik **1930**, 49). Iridium gehört mit Osmium und Platin zusammen in die Gruppe der „schweren Platinmetalle", die sich durch ihr hohes Atomgewicht und *spez. Gew.* charakteristisch von den „leichten Platinmetallen" Ruthenium, Rhodium und Palladium unterscheiden. In chemischer Hinsicht ähnelt es dem Rhodium. Gleich diesem verbindet es sich nur schwierig und auf indirektem Wege mit Sauerstoff, mit ihm Verbindungen der Formeln IrO, Ir_2O_3 und IrO_2 bildend, und liefert als Sulfat, abweichend von den übrigen Platinmetallen, mit Alkalisulfaten Alaune.

Vorkommen. Iridium begleitet neben den anderen Platinmetallen das Platin in wechselnder, aber stets nur geringer Menge in seinem Erz (vgl. S. SHEMTSCHUSHNY, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **156**, 99 [1926]). Im uralischen Erz fand man 2,4%, im kalifornischen 4,2% und in dem von Borneo (vgl. G. P. TSCHERNIK, Ztschr. Krystall. **55**, 184 [1915]) 6,13% Iridium; im brasilischen Erz hat man einen Gehalt bis zu 27,29% *Ir* konstatiert. Durchschnittlich enthält Rohplatin 1−8% *Ir*, 80−86% *Pt*, 1−8% Osmiumiridium (Osmiridium), 0,25−2% *Pd*, 0,4−3% *Rh*, 5−13% *Fe* und 1−4% Sand. Das Osmiumiridium ist gleich dem Platiniridium ein krystallisierter Gemengteil des Platinerzes. Es kommt als dunkles Osmiumiridium, Sysserskit, $IrOs_3$, mit 20−25% *Ir* in Nischnetagilsk, Californien u. s. w., oder als lichtes Osmiumiridium, Newjanskit, $IrOs$, im Ural, Brasilien und Californien vor mit einem Höchstgehalt von 77% *Ir* (neben 1,1% *Pt*, 0,50% *Rh*, 0,2% *Ru*, 21% *Os*). Über Vorkommen von Osmiridium in Tasmania s. P. O. LENNON, *Engin-Mining Journ.* **123**, 888 [1927]; s. ferner P. O. LENNON, Metal Ind. [London] **33**, 177, 184 [1928]. Das Platiniridium, in reinster Form der Formel $PtIr_4$ entsprechend, findet sich im Ural und in Brasilien, enthaltend z. B. 76,85% *Ir* (neben 19,64 *Pt*, 0,89% *Pd*, 1,78% *Cu*). Über Vorkommen des Iridiums (neben Platin) im Meteoreisen s. J. M. DAVISON, *Amer. Journ. Science* (*Silliman*) [4] **7**, 4 [1899].

Darstellung. Iridium ist von allen Platinmetallen am schwierigsten darzustellen. Ausgangsmaterial ist zweckmäßig Osmiumiridium. Dieses ist entweder das natürlich vorkommende Erz, oder es wird bei der Herstellung des Platins erhalten. Schmilzt man Platinerz mit Bleiglanz und Bleiglätte unter Bedingungen zusammen, daß sich freies Blei bildet, so legiert sich dieses mit dem Platin, während sich Osmiumiridium unlegiert am Boden des Herdes absetzt. Auf dem gebräuchlicheren nassen Wege, der zur Reindarstellung des Platins benutzt wird, erhält man Osmiumiridium, noch mit Rhodium, Ruthenium, Iridium und Palladium verunreinigt, wenn man das Platinerz mit der 10−15fachen Menge Königswasser (aus 3 Tl. Salzsäure 25° *Bé* und 1 Tl. Salpetersäure 40° *Bé*) 8−10^h^ in offenen Schalen erhitzt, als un-

löslichen Rückstand. Auch kalifornisches Gold enthält häufig Osmiumiridium. Es setzt sich aus der Legierung mit Kupfer bei wiederholtem Umschmelzen fast völlig ab. Schmilzt man das Gold mit 3 Tl. Silber zusammen, so seigert Osmiumiridium gleichfalls völlig aus. Um das natürliche Mineral zunächst in fein verteilte Form zu bringen, schmilzt man es mit 4–5 Tl. Zink im Kohlentiegel zusammen und verdampft das Zink bei Weißgluthitze (H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und H. DEBRAY, *Compt. rend. Acad. Sciences* **94**, 1557 [1882]; *Ann. Chim.* [3] **56**, 406 [1859]; C. REINHARDT, *Chem.-Ztg.* **11**, 55 [1887]).

Das so behandelte Ausgangsmaterial wird nun nach DEVILLE und DEBRAY mit Bariumnitrat geglüht und ausgewaschen, wobei im Rückstand Iridiumoxyd und osmiumsaures Barium bleibt. Kocht man ihn andauernd mit Salpetersäure, so verflüchtigt sich die Osmiumsäure (Vorsicht! sehr giftig). Man erhält eine rote Flüssigkeit, aus der man das Iridiumoxyd mit Ätzbaryt ausfällt. Es wird jetzt in Königswasser aufgenommen und mit Salmiak in schwarzen, unlöslichen Iridiumsalmiak, $2\,NH_4Cl \cdot IrCl_4$, übergeführt. Beim Glühen dieser Verbindung resultiert rohes Iridiumschwarz, verunreinigt durch etwas Platin, Ruthenium und Rhodium. Glüht man es mit Salpeter, so werden diese Begleiter oxydiert. Gelbes ruthenigsaures Kalium wird mit Wasser ausgelaugt. Der Rückstand wird mit Blei verschmolzen. Dieses nimmt im wesentlichen nur das Iridium auf und läßt es beim Erstarren wieder auskrystallisieren. Mit Salpetersäure werden die Krystalle vom Blei u. s. w., mit Königswasser von etwas Platin befreit. So erhält man reines Iridium, das im Knallgasgebläse zusammengeschmolzen werden kann, und als Nebenprodukt Osmium.

Das Verfahren kann modifiziert werden, indem man das mit Zink behandelte, dann mit Bariumnitrat und Bariumsuperoxyd geglühte Metall zunächst mit Königswasser kocht, um Osmiumsäure zu verjagen. Nach Beseitigung des Baryts mit Schwefelsäure fällt man wieder rohen Iridiumsalmiak aus. Dieser wird vorsichtig geglüht, um die Ammoniumsalze vollständig, die Metallchloride aber nur zum Teil zu zersetzen. Durch Reduktion mit Wasserstoff gewinnt man dann einen Metallschwamm, der nach Behandlung mit verdünntem Königswasser nur noch etwas Osmium und das Ruthenium enthält. Letzteres wird durch Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter entfernt, ersteres durch Glühen im Sauerstoffstrom verflüchtigt.

W. C. HERAEUS, Hanau, löst aus der Zinkschmelze des Osmiumiridiums das Zink mit Schwefelsäure heraus (vgl. W. REKSCHINSKI, *Chem. Ztrlbl.* **1924**, III, 1571). Schmilzt man das Pulver jetzt mit Kalihydrat-Salpeter, so geht beim Auslaugen kein Ruthenium in die Lösung. Diese sowie der Rückstand werden mit Salpetersäure gekocht, um Osmiumtetroxyd zu verflüchtigen. Dann bringt man das Iridium mit Königswasser zum allergrößten Teil in Lösung und fällt es aus dieser mit Salmiak aus. Aus der Mutterlauge fällt man mit Eisen die gelösten Metalle aus, vereinigt sie mit dem Rest des ungelösten Iridiums und entzieht der Mischung durch mehrmaliges Verschmelzen mit Kalihydrat-Salpeter das Ruthenium.

Auf einfacherem Wege verfährt man nach WYOTT (*Engin-Mining Journ.* **44**, 273) zur Gewinnung von Iridium. Man erhitzt das bei der Behandlung der Platinerze mit Königswasser ungelöst bleibende Metall, das von Palladium, Platin und Rhodium befreit ist, im Luftstrom, wobei sich Osmium als OsO_4 verflüchtigt und Rhodium sich an den heißeren Stellen des Zugrohrs als Oxyd absetzt. Den Rückstand erhitzt man mit Kochsalz im Chlorstrom und bringt das entstandene Natriumiridiumchlorid mit kochendem Wasser in Lösung.

Bei der Reindarstellung des Platins kann man das Iridium gleichzeitig rein gewinnen (W. C. HERAEUS, Amtlicher Bericht über die Wiener Weltausstellung 1873, Bd. III, 999; J. PHILIPP, *Dinglers polytechn. Journ.* **220**, 95 [1876]). Man löst das Erz zunächst durch Erhitzen mit 1 Tl. Königswasser und 2 Tl. Wasser unter 300 *mm* Wassersäulendruck, dampft die Lösung ein und erhitzt den Rückstand auf 125°, wodurch Palladium- und Iridiumchlorid zu Sesquichloriden reduziert werden. Dann löst man ihn in Salzsäure und fällt aus dieser mit Ammoniumchlorid reinen Platinsalmiak aus. Das Filtrat scheidet bei geeigneter Konzentration Iridiumsalmiak ab. Nunmehr filtriert man wieder und fällt mit Eisendrehspänen aus der Lösung

die übrigen Metalle aus, entzieht ihnen mit Salzsäure das Eisen und behandelt sie erneut mit Königswasser, um aus der Lösung wiederum fraktioniert Platin- und Iridiumsalmiak zu fällen.

Ein weiteres Ausgangsmaterial für Herstellung von Reiniridium ist das rohe Iridium der russischen Werkstätten, welches zweifellos nach Entfernung der Hauptmenge des Platins durch Fällung mit Salmiak u. s. w. gewonnen wird. Es enthält z. B. 3,8% *Pt*, 1,8% *Rh*, 0,4 *Pd*, 0,6% *Cu*, 0,7% *Fe*, Spuren von *Os* und *Ru*, 52,7% Iridium und Verlust, 12% lösliche Stoffe (Gips, *NaCl*) und 28% flüchtige Stoffe (Ammonsalze, Wasser, Sauerstoff) und stellt ein Gemenge der Oxyde des Iridiums, Rhodiums, Palladiums, Eisens mit metallischem Platin dar. Es wird zunächst im Kohlentiegel geglüht, mit Wasser und Schwefelsäure ausgezogen, um Eisen und Kupfer zu lösen, und dann im Kalkofen geglüht. Man bringt das Platin nebst wenig Iridium durch Königswasser in Lösung, fällt aus dieser mit Salmiak ein Gemisch von Platin- und Iridiumsalmiak aus, glüht dieses, zieht aus dem Metallgemisch das Platin durch schwaches Königswasser aus und schmilzt das rückständige Iridium mit der vordem ungelöst gebliebenen Hauptmenge im Kalkofen.

Ein anderes technisches Reinigungsverfahren von Iridium rührt von JOHNSON und MATTHEY her (*Chem. News* **39**, 176 [1879]; F. MYLIUS und F. FOERSTER, *B.* **25**, 670 [1892]). Das Metall wird bei hoher Temperatur andauernd mit Blei geschmolzen. Man zieht die Legierung mit Salpetersäure und Königswasser aus und oxydiert den krystallinischen Rückstand durch Schmelzen mit Kali und Salpeter. Aus dem blauen Kaliumiridat entfernt man Ruthenium und Osmium durch Digestion mit Natriumhypochlorit, löst den blauen Rückstand in Königswasser, sättigt die braune Lösung mit Chlor und gießt sie in Natronlauge. Ein Rest von jetzt noch vorhandenem Ruthenium wird durch einen Chlorstrom als flüchtige Überruthensäure entfernt. Aus der Lösung, welche das Iridium als Tetrachlorid enthält, fällt man mit Salmiak Iridiumsalmiak aus und reduziert ihn durch Erhitzen im Leuchtgasstrom. Schließlich wird dem Metall das noch anhaftende Eisen durch andauerndes Schmelzen mit Kaliumbisulfat entzogen. Das so gewonnene Metall zeichnet sich durch hohe Reinheit aus. W. KARPON (*Chem. Ztrlbl.* **1928**, II, 2271) empfiehlt, das Rohmaterial statt mit Blei mit Wismut zu verschmelzen.

Bei der Gewinnung von Nickel aus Sudbury-Erzen, welche die INTERNATIONALE NICKEL CO. und die MOND-NICKEL CO. verarbeiten, hinterbleiben Rückstände, welche 1,85 *Pt*, 1,91% *Pd*, 0,56% *Au*, 0,93% *Ir* + *Rh* + *Ru* (10 Tl. *Ir*, 50 Tl. *Rh*, 40 Tl. *Ru*) und 15,42% *Ag* enthalten. Ihre Verarbeitung wird kurz beschrieben von C. LANGER und C. JOHNSON (Metal Ind. [London] **31**, 395 [1927]).

Auf ein Verfahren zur Trennung des Platins vom Iridium, das auf der verschiedenen Flüchtigkeit ihrer Chloride beruht, sei nur hingewiesen: VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN IN MANNHEIM, *D. R. P.* 273178 [1913].

Schließlich steht die Technik häufig vor der Aufgabe, aus iridiumhaltigem Gold das Iridium (und etwaiges Platin) abzuscheiden. Es setzt sich gleich dem Osmiumiridium bei längerem Schmelzen an den Wänden und am Boden der Muffel ab (M. NIETZSCHKE, *Berg-Hütten Ztg.* **59**, 61 [1900]). Namentlich in Frankreich kommen große Mengen californischer Goldkrätzen zur Verarbeitung. Nach D'HENNIN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **40**, 1203 [1855]; *Dinglers polytechn. Journ.* **137**, 433; WILSON, ebenda **135**, 110; DUBOIS, Polytechn. Ztrlbl. **1855**, 1180) schmilzt man derartige Krätzen mit Natriumarseniat, schwarzem und gewöhnlichem Fluß (Borax, Weinstein, Kohle, Bleiglätte) zusammen und trennt den gold- und silberhaltigen Bleiregulus von dem darüber befindlichen eisengrauen Klumpen, der neben Eisen und Arsen das gesamte Iridium enthält. Auch durch die Fällung mit Salmiak kann man Iridium (und Platin) aus Gold abscheiden (L. OPIFIZIUS, *Dinglers polytechn. Journ.* **224**, 414 [1877]). In der Norddeutschen Affinerie, Hamburg, und in der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt a. M., wird die Trennung zum Teil elektrolytisch durch-

geführt (s. auch L. VANINO und L. SEEMANN, *B.* 32, 1968 [1899]). Wiedergewinnung von Iridium und sonstigen Edelmetallen aus Rückständen von Juwelierarbeiten s. C. W. DAVIS, Metal Ind. [London] 25, 396, 423, 426 [1924].

Verwendung. Reines Metall findet selten Verwendung. Tiegel aus reinem Iridium sind hart wie Stahl und werden deshalb durch Stöße kaum beschädigt. Sie sind unempfindlich gegen stundenlanges Erhitzen mit Phosphorsäure, Magnesiumpyrophosphat, Kieselsäure und Silicaten. Blei, Zink, Nickel, Gold und Eisen können im Tiegel geschmolzen werden, ohne ihn irgendwie anzugreifen. Dagegen sind schmelzendes Kali sowie ein Gemisch von Zink und Zinkchlorid von deutlicher Einwirkung. Fabrikanten sind JOHNSON & MATTHEY LTD., London (W. CROOKES, *Proceed. Roy. Soc. London* 80, 535 [1908]; *Chem. Ztrbl.* **1908**, II, 371). Iridiumöfen sind vielfach in Gebrauch. Mit Thermoelementen, deren Schenkel einerseits aus Iridium, andererseits aus einer Legierung von 90% Iridium und 10% Ruthenium bestehen, kann man Temperaturen wischen 1600 und 2200° messen (W. C. HERAEUS, *Ztschr. angew. Chem.* 18, 49 [1905]), jedoch werden heute für diese Zwecke nur Platin-Rhodium-Legierungen benutzt. Über die Herstellung von Iridiumkathoden, welche sich in Quecksilbersalzlösungen nicht amalgamieren (was beim Betrieb mancher Meßinstrumente wichtig ist), s. R. ABEGG und THE REASON MANUFACTURING COMPANY LTD. und H. ST. HATFIELD, *D. R. P.* 186 878; W. C. HERAEUS G. M. B. H., *D. R. P.* 230 734. Verwendung von Iridium zur Herstellung von Glühkathoden für Entladungsröhren s. W. GERMERSHAUSEN, *D. R. P.* 303 274 [1917], von Antikathoden für Röntgenröhren s. SIEMENS & HALSKE, Siemensstadt, *D. R. P* 325 941 [1918], von Spitzenkathoden für Röntgenröhren s. PHÖNIX RÖNTGENRÖHRENFABRIKEN A.-G., Rudolstadt, *D. R. P.* 429 334 [1824]. Auch als Draht für Glühfädenlampen wurde Iridium in Vorschlag gebracht (R. J. GÜLCHER, *D. R P.* 145 456, 145 457). Zum Schwarzfärben von Glas und Porzellan braucht man Iridium. Man trägt es als Hydroxyd auf und glüht dann stark. Fein verteiltes Iridium kann als Katalysator für manche Reaktionen, z. B. Hydrierungen, dienen.

Wesentlich wichtiger ist die Verwendung des Iridiums zu Legierungen. Mit den anderen Platinmetallen, besonders aber mit Platin selbst, vereinigt sich Iridium leicht, zumal in geringen Mengen. Deshalb kommt im Handel selten iridiumfreies Platin vor. Das technische Platin enthält zumeist 0,1–1% *Ir*, das dem an sich sehr weichen und dehnbaren Platin Festigkeit, Härte und größere Widerstandsfähigkeit gegen Feuer und chemische Agenzien erteilt, also Eigenschaften, die für Gerätschaften äußerst erwünscht sind. Die Platintiegel von HERAEUS enthalten 2,56% *Ir* (neben 0,2% *Rh*) (cf. F. FÖRSTER und F. MYLIUS, *B.* 25, 665 [1892]; H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und DEBRAY, *Ann. Chim.* [3] 56, 385 [1859]; *Dinglers polytechn. Journ.* **154**, 130; *Compt. rend. Acad. Sciences* 54, 1139 [1862]; *Dinglers polytechn. Journ.* **165**, 205; PELOUZE, ebenda 155, 118). Legierungen aus reinem Platin und reinem Iridium sind nicht so spröde wie die aus technischen Materialien hergestellten und lassen sich deshalb leichter verarbeiten, zu dünnem Draht ausziehen u. s w. Sie widerstehen dem Angriff kochender *konz.* Schwefelsäure weit besser als reines Platin. Doch sollen sich Schwefelsäurekonzentrationskessel (W. C. HERAEUS, *Chem.-Ztg.* 15, Rep. 36, 170 [1891]) im Betrieb nicht bewährt haben, da sie mürbe und brüchig wurden. Mit steigendem Iridiumgehalt nimmt die Löslichkeit in Königswasser ab. Sie hört bei einem Gehalt von 20% *Ir* völlig auf. Für Laboratoriumszwecke hat man Tiegel aus 70–75% Platin und 30–25% Iridium empfohlen (SIEBERT, *Berg-Hütten Ztg.* **1894**, 339). Auch die Zugfestigkeit der *Pt-Ir*-Legierungen steigt mit dem Gehalt an *Ir* beträchtlich (THEWS, Chem. Fabrik **1930**, 51). Besondere Wichtigkeit hat aber eine aus 10,1% *Ir* und 89,8–89,9% *Pt* bestehende Legierung erlangt. Sie ändert bei Temperaturschwankungen ihre Abmessungen fast gar nicht und ist deshalb auf Veranlassung von DEVILLE und DEBRAY von dem „Comité international des poids et mesures" zur Herstellung der Normalmeterstäbe und Normalkilogrammgewichte bestimmt worden, welche als Urtypen dieser Maße dienen und in Paris aufbewahrt sind. Das *spez. Gew.* der Legierung ist bei 17,5° 21,615 (F. FÖRSTER und F. MYLIUS, *B.* 25, 665 [1892]). Sie ist sehr hart, elastisch wie Stahl, schwerer schmelzbar als Platin, unveränderlich an der Luft und nimmt stärkste Politur an (MORIN, *Compt. rend. Acad. Sciences* 78, 1502 [1874]; *Dinglers polytechn. Journ.* **211**, 156 [1874]; **213**, 237 [1874]; **232**, 547 [1879]; MATHEY, *Berg-Hütten Ztg.* **1880**, 29; WILLE, Ztschr. des Ver. dtsch. Ingen. **1891**, 437). Platiniridium eignet sich auch für Polenden galvanischer Batterien, zur Herstellung von Drähten für Zünder. Nicht immer ist die Anwesenheit von Iridium im Platin von Nutzen. Die katalytische Kraft des letzteren bei der Schwefeltrioxydfabrikation wird durch Iridium um $^1/_3$ herabgesetzt (G. R. LEVI und M. FELDINI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **9**, 223 [1927]).

Natürliches Osmiumiridium wird seiner Härte wegen zu Goldfederspitzen verwendet (W. GIBBS, *A.* **120**, 99 [1861]). Aus demselben Grunde und des fehlenden Magnetismus wegen wird es als Material für Zapfen und Spitzen von Schiffskompaßnadeln empfohlen. Auch Iridiumphosphorbronze wird für Federspitzen verwendet.

Andere Legierungen sowie die Verbindungen des Iridiums haben kein technisches Interesse. Kolloidale Selenide und Telluride des Iridiums gewinnt L. LILIENFELD mit Hilfe von Äthyl- (Methyl-) Cellulose u. s. w. (*Ö. P.* 94610 [1920]; *E. P.* 173 507 [1921]; *F. P.* 544 990 [1921]).

Analytisches. Qualitativer Nachweis: Um das Metall in Lösung zu bringen, erhitzt man es mit Kochsalz im Chlorstrom oder schmilzt es mit Kalihydrat-Salpeter und erwärmt die Schmelze mit Königswasser. Die Lösung von Iridiumchlorid ist braun gefärbt. Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff wird sie zunächst zu Sesquichlorid reduziert, wobei sie unter Schwefelabscheidung olivgrün wird; später scheidet sich Schwefeliridium als brauner oder orangefarbener Niederschlag ab. Kalium- und Ammoniumchlorid fällen aus der *konz.* Iridiumchloridlösung rotschwarz gefärbte Doppelsalze aus. Fügt man zu deren Lösung einen Überschuß von Kaliumnitrat und kocht einige Minuten, so entsteht ein weißer, schwerer, in kaltem Wasser und in verdünnter Salzsäure unlöslicher Niederschlag, der für Iridium sehr charakteristisch ist, weil die anderen Platinmetalle unter ähnlichen Versuchsbedingungen leicht lösliche Salze bilden. Weiter eignet sich zum Nachweis des Iridiums sein blaues

Dioxyd, mittels dessen man noch 0,2% Metall erkennen kann. Man macht die Iridiumchloridlösung mit Soda schwach alkalisch, erwärmt auf 100° und versetzt nach dem Erkalten mit ein wenig schwach alkalischer Hypochloritlösung. IrO_2 fällt als blauer Niederschlag aus. Nachweis s. A. LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **96**, 1336; *Ztschr. analyt. Chem.* **26**, 80 [1887]; C. CLAUS, *Journ. prakt. Chem.* **39**, 105 (1846]. Nachweis durch Blaufärbung mit Benzidin s. W. CHLOPIN, *Chem. Ztrlbl.* **1926**, II, 1672.

Zur Unterscheidung der Platinmetalle nebeneinander haben F. MYLIUS und R. DIETZ (*B.* **31**, 3191 [1899]; vgl. F. MYLIUS und A. MAZZUCCHELLI, *Ztschr anorg. Chem.* **89**, 1 [1914]) ein einfaches Verfahren ausgearbeitet, das nicht völlig genau, aber für praktische Zwecke ausreichend ist und die einzelnen Metalle durch scharfe Reaktionen kennzeichnet. Auch die BEHRENSschen Reaktionen (s. dessen Anleitung zur mikrochemischen Analyse, 1895) sind für den Nachweis der Platinmetalle mit Vorteil zu benutzen. Kleine Mengen Platin weist man im Iridium am besten mittels der kolorimetrischen Kaliumjodidreaktion nach. Die dunkelbraune Iridiumchloridlösung wird durch Jodkalium gelb gefärbt, die gelbe Platinchloridlösung rotbraun. An der Dunkelfärbung einer Mischlösung kann man noch 1 Tl. *Pt* in 100 Tl. *Ir* deutlich erkennen. Auch für den Nachweis von Palladium im Iridium ist diese Reaktion geeignet.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Iridiums wägt man es als Metall. Man scheidet es aus seiner Lösung als schwarzen Iridiumsalmiak ab, den man durch Glühen in Metall überführt. Zur analytischen Trennung des Iridiums von Platin behandelt man das aus den Salmiakverbindungen abgeschiedene und im Wasserstoffstrom scharf geglühte Metallgemisch mit verdünntem Königswasser bei 40—50°, wobei nur Platin in Lösung geht. Vom Gold trennt man Iridium durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung. Hierbei wird Gold gefällt; Iridium bleibt gelöst. Trennung des *Ir* vom Palladium erfolgt durch Cyanquecksilber, das aus Palladiumchlorürlösung Palladiumcyanid fällt. Zur quantitativen Bestimmung des Iridiums in Platinerzen muß man diese durch Glühen mit der 10fachen Menge Zink aufschließen und dann nach dem beschriebenen Verfahren von H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, DEBRAY und J. S. STAS oder nach der Methode von JOHNSON-MATTHEY die Trennung durchführen (s. auch Procès verbaux du comité international des poids et mesures 1877, 1878, 1879; DEVILLE und DEBRAY, *Ann. Chim.* [3] **56**, 439 [1859]; F. FÖRSTER und F. MYLIUS, *B.* **25**, 670 [1892]; F. MYLIUS und R. DIETZ, *B.* **31**, 3187 [1899]). Auch die Analyse der Platin-Iridium-Legierungen geschieht nach dem ersterwähnten Verfahren. Sie ist mit der denkbar größten Vorsicht bei der Untersuchung der Urmeterstäbe durchgeführt worden und noch heute mustergültig (s. A. CLASSEN, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, Bd. I, 312. Braunschweig 1901).

Zur Bestimmung des Osmiumiridiums im Platinerz schmilzt man es mit Borax und Silber zusammen, trennt das Silberkorn, welches die Platinmetalle aufgenommen hat, ab, bringt das Silber mit Salpetersäure in Lösung und behandelt die zurückbleibenden Platinmetalle mit Königswasser bei 70°, wobei Osmiumiridium ungelöst bleibt. Es wird dann durch Erhitzen mit Zink, Schmelzen mit Bariumsuperoxyd oder Natron-Salpeter aufgeschlossen und nach dem Verfahren von DEVILLE-DEBRAY, CAREY LEA oder GIBBS (s. CLASSEN, a. a. O.) analysiert. Weitere Literatur über Analytisches:

J. NORDENSKJÖLD, Technische Bestimmung von Platinmetallen, *Chem. Ztrlbl.* **1905**, II, 790. — C. O. BANNISTER und E. A. DU VERGIER, Bestimmung des Iridiums in Platiniridiumlegierungen. The Analyst **39**, 340 [1914]. — E. LEIDIÉ; ders. und QUENNESSEN, Reinigung des Iridiums, Trennung des Platins vom Iridium in Platinmineralien. *Compt. rend. Acad. Sciences* **129**, 214 [1899], Journ. Pharm. Chim. [6] **10**, 163 [1899]. — I. KOIFMAN, Bestimmung von Osmiumiridium in Platinerzen, Bestimmung von Platin und Iridium. *Arch. Sciences physiques nat., Genève* **40**, 22 [1915]. — LEIDIÉ und QUENNESSEN, Qualitative und quantitative Analyse von Osmiumiridium. *Compt. rend. Acad. Sciences* **136**, 1399 [1903]. — R. GILCHRIST, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 2820 [1923]. — S. AOYAMA, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **133**, 230 [1924]. — *Lunge-Berl*, **2**, 303, 312.

Statistisches. Über die Produktion sind neuere Zahlen nicht publiziert, sie war 1910 etwa 170 *kg* und dürfte gegenwärtig auch nur einige 100 *kg* betragen.

Literatur. C. SCHNABEL, Handbuch der Metallhüttenkunde, 2. Aufl., Berlin 1904, Bd. II, S. 801. — B. KERL in MUSPRATTs Enzyklopädischem Handwörterbuch der technischen Chemie, Braunschweig 1900, Bd. VII, 329, 394, 431. — LEIDIÉ, Palladium, Iridium, Rhodium. Paris 1901. — N. W. PERRY, Bibliographie über Iridium. *Chem. News* **51**, 32 [1884]. — J. L. HOWE, Bibliography of the metals of the platinum group 1748—1806. Washington 1897. — R. GILCHRIST, Investigations on the platinum metals. Washington 1924. — E. A. SMITH, The Platinum metals. London 1925. — G. MÜNZER, Das Platin. Leipzig 1929.

G. Cohn.

Iriphan (LAVES, Hannover) ist das Strontiumsalz der Phenylcinchoninsäure (Atophan), weißlich-gelbes Pulver, unlöslich in Wasser. Anwendung wie Atophan bei Gicht und Rheumatismus.

Dohrn.

Irisamin G (*I. G.*) ist der 1895 von C. O. MÜLLER durch Kondensation von Dimethylaminooxybenzoylbenzoesäure (aus Phthalsäureanhydrid und Dimethyl-m-aminophenol) mit 3-Amino-p-kresol und darauffolgende Veresterung dargestellte basische Pyroninfarbstoff. Die leuchtend rote Färbung wird auf Wolle, Seide und tannierter Baumwolle erzeugt.

Cl

NH_2 — CH_3 — [Benzolring] — O = [Ring] — $N(CH_3)_2$; — C = ; [Benzolring] — $CO_2 \cdot C_2H_5$

Ristenpart.

Irrigal (A. JAFFÉ, Berlin), leicht lösliche Tabletten, enthaltend Natriumacetat mit Holzteer und Kreosot zu Vaginalspülungen. *Dohrn.*

Irritren (PROMONTA, Hamburg) ist eine Mischung von Yatren, Schwefel, einer Siliciumverbindung und Ammonphosphat in Tabletten als unspezifisches Reizmittel bei Rheumatismen. *Dohrn.*

Isacen (HOFFMANN-LA ROCHE, Basel). Diacetyldioxyphenylisatin wird nach *D. R. P.* 406210 und 447539 hergestellt, indem Dioxyphenylisatin bei etwa 100° mit Acetylierungsmitteln erwärmt wird. Krystalle aus Eisessig. *Schmelzp.* 242°. Anwendung als Abführmittel, in Körnern zu 0,005 *g*. *Dohrn.*

Isaminblau B, 6 B und R (*I. G.*) sind direkt, in schwach saurem Bade färbende, nicht besonders echte Baumwollfarbstoffe, wegen ihrer Lebhaftigkeit auch für Kunstseide geeignet. Die Marke 6 B ist sulfuriertes Naphthylrosanilin (GEORGIEVICS, 5 Aufl., 185). *Ristenpart.*

Isatin, das Lactam der o-Aminophenylglyoxylsäure, $C_6H_4<^{CO\cdot CO_2H}_{NH_2}$, krystallisiert in roten Prismen vom *Schmelzp.* 200—201°. Wenig löslich in kaltem, reichlicher in siedendem Wasser, gut in kochendem Benzol und Alkohol. Die alkoholische Lösung erteilt der Haut einen unangenehmen, lang anhaftenden Geruch. Isatin löst sich in kalter Alkalilauge zu einer dunkelrotvioletten Flüssigkeit, aus der es durch Säuren unverändert wieder ausgefällt wird. Es entstehen hierbei Alkalisalze, die man auch in fester Form isolieren kann (W. PETERS, *B.* **40**, 236 [1907]; G. HELLER, *B.* **40**, 1296 [1907]). Erwärmt man aber die alkalische Lösung, so entfärbt sie sich nahezu und enthält nunmehr die Alkalisalze der o-Aminophenylglyoxylsäure (Isatinsäure). Beim Ansäuern entsteht statt der unbeständigen freien Säure wieder ihr Anhydrid; Isatin gibt auch mit manchen Säuren Salze, so mit Perchlorsäure (K. A. HOFMANN, A. METZLER und K. HÖBOLD, *B.* **43**, 1080 [1910]).

(Strukturformel: Benzolring 4–7 mit 3(β) CO, 2 CO (α), 1 NH)

Isatin ist das Musterbeispiel einer tautomeren Substanz. Es reagiert häufig in seiner Lactimform $C_6H_4<^{CO}_{N}>C\cdot OH$ (vgl. W. N. HARTLEY und J. J. DOBBIN, *Journ. chem. Soc. London* **75**, 640 [1899]). Es liefert z. B. ein N-Methyl-Derivat $C_6H_4<^{CO}_{N(CH_3)}>CO$ (rote Nadeln; *Schmelzp.* 134°) und einen O-Methyläther $C_6H_4<^{CO}_{N}>C\cdot O\cdot CH_3$ (Krystalle; *Schmelzp.* 101—102°).

Die Oxydation des Isatins mit Chromsäure in Eisessig liefert Isatosäureanhydrid $C_6H_4<^{CO\cdot O}_{NH\cdot CO}$ (H. KOLBE, *Journ. prakt. Chem.* [2] **30**, 84, 468 [1884]; E. ERDMANN, *B.* **32**, 2159 [1899]). Mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung erhält man Anthranilsäure (*Kalle, D. R. P.* 375616 [1921]), mit Permanganat in neutraler Lösung eine gelbe Verbindung $C_{16}H_8O_2N_2$ (*Schmelzp.* 262°), die mit Hydrosulfit in Indigweiß übergeht (*M. L. B., D. R. P.* 276808 [1913]). Die Reduktion des Isatins mit Zinkstaub und Salzsäure, mit Natriumamalgam oder Hydrosulfit gibt Dioxindol $C_6H_4<^{CH(OH)}_{NH}>CO$ (*Schmelzp.* 167—168°), mit Zinkstaub und Essigsäure Isatyd $C_6H_4<^{C(OH)}_{NH}>CO\ OC<^{C(OH)}_{NH}>C_6H_4$ (mit C—C-Bindung zwischen den C(OH)-Gruppen) (M. KOHN und A. KLEIN, *Monatsh. Chem.* **33**, 931 [1912]; M. KOHN und A. OSTERSETZER, *Monatsh. Chem.* **37**, 26 [1916]; A. HANTZSCH, *B.* **54**, 1271 [1921]; A. WAHL und W. HANSEN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **178**, 395 [1924]; W. HANSEN, *Ann. Chim.* [10] **1**, 125 [1924]). Mit Natriumsulfid und Ammoniak entsteht Isoindigo $C_6H_4<^{C}_{NH}>CO\ OC<^{C}_{NH}>C_6H_4$ (C=C). Isatin verbindet sich seiner Ketonnatur entsprechend mit Alkalibisulfiten. Mit Phosphorpentachlorid gibt es Isatinchlorid $C_6H_4<^{CO}_{N}>CCl$, mit Ammoniak das β-Imid (Imesatin), mit Hydroxylamin das β-Oxim, mit Anilin das β-Anil, mit Phenylhydrazin das β-Phenylhydrazon. Auch Blausäure lagert sich an die β-Ketongruppe an.

Isatin kondensiert sich mit Kohlenwasserstoffen wie Toluol, mit Phenol, mit Dimethylanilin u. s. w. zu farblosen Verbindungen (A. BAEYER und M. J. LAZARUS, *B.* **18**, 2637 [1885]; A. HALLER und A. GUYOT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **144**, 950 [1907]). Mit Thiophen, Pyrrol, Piperidin u. s. w.

erhält man tiefgefärbte Verbindungen, Indophenin, Pyrrolblau, Piperidinblau genannt. Besonders bekannt ist das Indophenin, weil es zur Entdeckung des Thiophens Anlaß gegeben hat (A. BAEYER, *B.* **12**, 1311 [1879]; **16**, 1478 [1883]; derselbe und M. J. LAZARUS, *B.* **18**, 2637 [1885]; C. LIEBERMANN und B. PLEUS, *B.* **37**, 2463 [1904]; C. LIEBERMANN und R. KRAUSS, *B.* **40**, 2499, 2503 [1907]). Der Verbindung kommt sehr wahrscheinlich die Formel

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C=C\left\langle\begin{matrix}S\\ \vert\\ CH=CH\end{matrix}\right. \quad C=C\left\langle\begin{matrix}S\\ \vert\\ CH=CH\end{matrix}\right\rangle C=C\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

zu (W. SCHLENK und O. BLUM, *B.* **43**, 395 [1923]). Mit Oxindol liefert Isatin Isoindigo (A. WAHL und P. BAGARD, *Bull. Soc. Chim. France* [4] **5**, 1039 [1909]; L. SANDER, *B.* **58**, 820 [1925]), mit Acetophenon in alkalischer Lösung kondensiert, 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure (Atophan; Bd. **I**, 760).

Geschichtliches. Entdeckt wurde Isatin von O. E. ERDMANN (*Journ. prakt. Chem.* **24**, 1 [1841] und unabhängig von diesem Forscher von A. LAURENT (*Journ. prakt. Chem.* **25**, 434 [1842]) bei der Oxydation des Indigos. Seine Konstitutionsformel wurde von A. KEKULÉ (*B.* **2**, 748 [1869]) aufgestellt und von L. CLAISSEN und J. SHADWELL (*B.* **12**, 350 [1879]) durch eine eindeutige Synthese bestätigt. Die erste künstliche Darstellung rührt von A. BAEYER her (*B.* **11**, 1228 [1878]). Über die Geschichte des Isatins s. weiteres bei A. BAEYER, *B.* **33**, Sonderheft, LIX [1900].

Darstellung. Isatin entsteht aus Trichloracetanilid durch Kondensation mittels Aluminiumchlorids und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (R. STOLLÉ, *D. R. P.* 341 112), aus o-Nitrophenylpropiolsäure (A. BAEYER, *B.* **13**, 2259 [1880]) oder o-Nitrobrenztraubensäure (A. REISSERT, *B.* **30**, 1038 [1897]) durch Kochen mit Alkalien, aus o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon durch alkalische Oxydationsmittel (*M. L. B., D. R. P.* 281 052 [1913]), aus o-Nitromandelsäure durch Reduktion mit Zinkstaub und Salmiak (*Kalle, D. R. P.* 184 693, 184 694; vgl. 189 841) und geeignete Verarbeitung des Reaktionsproduktes (vgl. G. HELLER, *B.* **39**, 2341 [1906]). Viele Oxalsäurederivate, wie Oxanilsäurethioamid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CS \cdot NH_2$, Thiooxanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (A. REISSERT, *B.* **37**, 3724 [1904]) und Diphenyloxalimidchlorid, $C_6H_5 \cdot N\!:\!CCl \cdot CCl\!:\!N \cdot C_6H_5$ (R. BAUER, *D. R. P.* 193 633 [1907]; *B.* **40**, 2653 [1907]) lassen sich zu Isatin bzw. leicht spaltbaren Isatinderivaten kondensieren.

Im kleinen stellt man auch jetzt noch Isatin am zweckmäßigsten durch Oxydation von Indigo dar, also auf demselben Wege, auf dem es entdeckt wurde. Die viel bearbeitete Reaktion gibt eine Ausbeute von 85%, wenn man nach der vorzüglichen Vorschrift von F. R. DIEZ & Co. (*D. R. P.* 229 815 [1909]) arbeitet.

100 Tl. Handelsindigo, mit etwas verdünnter Natronlauge angerührt, um ihn besser benetzbar zu machen, werden unter Rühren und Kühlung mit 600 Tl. einer 15%igen Salpetersäure, die etwa 60 *Gew.-Tl.* Chromsäure enthält, behandelt, bis der Ansatz braun geworden ist. Die Temperatur und Schnelligkeit der Oxydation muß durch Kühlung so geregelt werden, daß keine größere Gasentwicklung eintritt (10—20°). Zuletzt wird mäßig erwärmt. Man filtriert das Isatin ab, nimmt es mit Natronlauge auf und fällt die Lösung heiß mit Säure.

Zur Darstellung im großen dienen 3 Verfahren.

1. Darstellung aus Isatin-α-anil nach TH. SANDMEYER. Die Gewinnung des Isatin-α-anils aus Thiocarbanilid über das Oxalsäure-nitril-diphenylamidin (Hydrocyancarbodiphenylimid), $NC \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ und Oxalsäure-thioamid-diphenylamidin $H_2N \cdot CS \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ ist bereits bei Indigo, künstlicher (Bd. **VI**, 241), beschrieben worden. Man zerlegt das Anil durch Kochen mit einem Gemisch von 1 Tl. *konz.* Schwefelsäure und 3 Tl. Wasser (*Geigy, D. R. P.* 113 979; TH. SANDMEYER, *Ztschr. Farbenind.* **2**, 129 [1903]). Die Synthese stellt sich den oben erwähnten aus anderen Oxalsäurederivaten an die Seite. Sie ist großer Verallgemeinerung fähig und ermöglicht die Darstellung einer ganzen Anzahl substituierter Isatine auf analoge Weise.

2. Darstellung aus Isonitrosoacetanilid nach TH. SANDMEYER. Man stellt aus Anilin durch Einwirkung von Chloralhydrat und Hydroxylamin bzw. Hydroxylaminsulfosäure Isonitrosoacetanilid dar, wobei intermediär Chloraloxim (s. V. MEYER, *A.* **264**, 119 [1891]) entsteht, und trägt es in *konz.* Schwefelsäure ein. Es bildet sich Isatin-β-imid, das schon bei Wasserzusatz in Isatin und Ammoniak zerfällt:

$$CCl_3 \cdot CH(OH)_2 + NH_2 \cdot OH = CCl_3 \cdot CH:N \cdot OH + 2\,H_2O;$$

$$CCl_3 \cdot CH:N \cdot OH + C_6H_5 \cdot NH_2 + H_2O = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH + 3\,HCl;$$

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C:NH\\NH\end{matrix}\right\rangle CO \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle CO$$

(*Geigy, D. R. P.* 313 725 [1918], 320 647 [1918]; TH. SANDMEYER, *Helv. chim. Acta* 2, 234 [1919]).

Man löst 84 Tl. Natriumnitrit in 500 Tl. Wasser, gibt 300 Tl. Eis hinzu, dann 627 Tl. Bisulfitlösung von 24,5% SO_2-Gehalt (= 2 *Mol.*). Nach 1½ h versetzt man mit einer gut gekühlten Mischung von 66 Tl. *konz.* Schwefelsäure und 66 Tl. Wasser innerhalb 2 h, bis Kongopapier deutlich blau wird. Nach 2tägigem Stehen filtriert man und stellt auf 1800 Tl. ein. Die Flüssigkeit enthält nunmehr Hydroxylaminsulfosäure, entstanden aus primär gebildetem hydroxylamindisulfosaurem Natrium, und Natriumsulfat. Man kocht 450 Tl. der Lösung mit 350 Tl. Wasser, 10 Tl. Anilin und 16,5 Tl. Chloralhydrat 1 h oder erwärmt 20 h auf 60°. Natürlich kann man auch 450 Tl. der Hydroxylaminsulfosäurelösung erst 3–4 h kochen, um Hydroxylaminsulfat zu bilden, und dann durch 1stündiges Kochen mit 10 Tl. Anilin, 350 Tl. Wasser und 16,5 Tl. Chloralhydrat die Überführung in Isonitrosoacetanilid bewirken. 10 Tl. der bei 175° schmelzenden Verbindung werden in 50 Tl. auf 60° erwärmte *konz.* Schwefelsäure eingetragen. Man erwärmt ¼ h auf 75°, läßt erkalten und verdünnt rasch mit 160 Tl. kaltem Wasser. Das Isatin krystallisiert aus.

Auch dieses Verfahren gestattet in glatter Weise die Darstellung vieler Isatinderivate, Homologe u. s. w. Beide SANDMEYERschen Verfahren werden im großen ausgeführt.

3. Darstellung aus Indoxyl nach R. KNIETSCH, A. HOLT, E. OBEREIT. Das Verfahren beruht auf der Oxydation von Indoxyl bzw. Indoxylsäure zu Isatin (*BASF, D. R. P.* 107 719):

$C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CH_2 \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CO$. Als Oxydationsmittel dienen Braunstein oder Permanganat bei Gegenwart von Natronlauge. Man trägt z. B. eine Lösung von 8 Tl. Indoxyl in Wasser in eine siedende Mischung von 20 Tl. Braunstein, 30 Tl. Wasser und 7 Tl. Natronlauge (25° *Bé*) oder 7 Tl. Indoxylsäure in eine 80° heiße Lösung von 6 Tl. Permanganat, 10 Tl. Natriumhydroxyd in 50 Tl. Wasser ein. Man filtriert, neutralisiert genau, dampft auf ein kleines *Vol.* ein und versetzt mit überschüssiger Säure. Der Zusatz von Lauge erübrigt sich natürlich, wenn man, wie es in der Praxis wohl immer geschieht, die technische Indoxylschmelze (s. Indigo, künstlicher) verarbeitet. Die erhaltene Isatinlösung kann zur Darstellung mancher Kondensationsprodukte, z. B. Indirubin, direkt gebraucht werden. Auch ist es möglich, die Schmelze so zu leiten, daß sich in ihr unmittelbar reichlich Isatin bildet (*BASF, D. R. P.* 105 102).

Analytisches. Isatin wird leicht durch die Indopheninreaktion (s. o.) mit thiophenhaltigem Benzol nachgewiesen. Es läßt sich mit Titantrichlorid titrieren (E. KNECHT, *Journ. chem. Soc. London* **125**, 1537 [1924]).

Derivate des Isatins, welche technische Verwendung finden:

Isatin-α-chlorid. Braune Nädelchen. *Schmelzp.* 180°; mit blauer Farbe in Äther löslich; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Benzol. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Indigblau und Indirubin. Darstellung (A. BAEYER, *B.* **12**, 456 [1879]): Man erwärmt 5 Tl. Isatin mit 6–7 Tl. Phosphorpentachlorid und 8–10 Tl. trockenem Benzol auf dem Wasserbade. Umsetzung mit Sulfiten s. *Kalle, D. R. P.* 473 096 [1925]; *I. G., D. R. P.* 482 436 [1926]; *E. P.* 282 863 [1926]; *F. P.* 621 819 [1926]; *Schw. P.* 123 929 [1926], 125 112/4 [1926]; GRASSELLI DYESTUFF CORP., New York, *A. P.* 1 700 814 [1926].

(Formel: Benzolring mit CO, CCl, N=)

Isatin-α-anil. Existiert in 2 physikalisch verschiedenen Modifikationen, beide der Lactamform entsprechend (H. RUPE und K. APOTHEKER, *Helv. chim. Acta* **9**, 1049 [1926]). Sie schmelzen beide bei 126°. Das Anil löst sich in Eisessig und Mineralsäuren mit gelbroter Farbe. Es wird durch Kochen mit Mineralsäuren in seine Bestandteile zerlegt. Die Reduktion mit Schwefelammon in der Kälte liefert Indoxyl, in der Wärme Indigo (*Geigy, D. R. P.* 119 280; A. RAHTJEN, *D. R. P.* 175 423). Verbindet sich mit schwefliger Säure und Bisulfiten (*Geigy, D. R. P.* 125 916; C. STEPHAN, *D. R. P.* 204 478 [1907]; 376 870 [1919]; *A. P.* 1 427 863 [1921]; *E. P.* 199 154 [1922]).

(Formel: Benzolring mit CO, $C:NC_6 \cdot H_5$, NH)

Technische Darstellung aus Thiocarbanilid s. bei Indigo, künstlicher. Darstellung aus Isonitrosoacet-diphenylamidin, $HO \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (aus Anilin, Chloralhydrat und salzsaurem Hydroxylamin), s. *Geigy, D. R. P.* 113 848, 113 981.

Isatin-β-anil. Goldgelbe Prismen. *Schmelzp.* 226°. Löst sich in kalter Natronlauge mit gelbroter Farbe. Entsteht direkt aus den Komponenten beim Kochen in alkoholischer Lösung (ENGELHARDT, *Jahrber. Chem.* **1855**, 541), wobei Zusatz von etwas Jod die Reaktion katalytisch beschleunigt (E. KNOEVENAGEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **89**, 46 [1914]), kann auch aus Anilin und Dichloressigsäure erhalten werden (I. OSTROMISSLENSKI, *B.* **40**, 4978 [1907]; **41**, 3022 [1908]).

(Formel: Benzolring mit $C = N \cdot C_6H_5$, CO, NH)

Isatin-α-o-tolylimid (*Schmelzp.* 152–160°) und ***Isatin-α-p-tolylimid*** (*Schmelzp.* 150–153°) s. *Geigy, D. R. P.* 115 465.

Isatin-α-α-naphthylimid (*Schmelzp.* 246°) und ***Isatin-α-β-naphthylimid*** (*Schmelzp.* 208°) s. *M. L. B., D. R. P.* 242 614.

α-Thioisatin. Bräunlich gelbes, voluminöses Pulver. Die sehr veränderliche Substanz zerfällt schon beim Auswaschen, Trocknen, Umlösen, besonders leicht bei Behandlung mit verdünnter Alkalilauge in Schwefel und Indigo. Darstellung aus Isatin-α-anil mit Schwefelwasserstoff: *Geigy, D. R. P.* 119 280, 131 934; A. RAHTJEN, *D. R. P.* 175 423; TH. SANDMEYER, *Ztschr. Farbenind.* 2, 135 [1903]. Aus Indoxyl mit Natriumtetrasulfid entsteht anscheinend eine andere Verbindung (*Ciba, D. R. P.* 210 343).

5-Chlorisatin. Orangegelbe Prismen. *Schmelzp.* 246°. Darstellung der altbekannten Verbindung durch Chlorieren von Isatin in Eisessiglösung s. *Kalle, D. R. P.* 206 537; R. DORSCH, *Journ. prakt. Chem.* [2] 33, 49 [1886]; L. MARCHLEWSKI, *B.* 29, 1033 [1896]; C. LIEBERMANN und R. KRAUSS, *B.* 40, 2500 [1907]. Darstellung aus p-Chloranilin über Isonitrosoacet-p-chloranilid s. G. FÉRICÉAN, *Ann. Chim.* [10] 9, 277 [1928]. α-Anil: Schwarze Nadeln vom *Schmelzp.* 218°. Wird aus p-Chloranilin über den Thioharnstoff nach SANDMEYER erhalten (*Bayer, D. R. P.* 277 396).

5,7-Dichlorisatin. Rosarote Nadeln oder Blättchen. *Schmelzp.* 223°. In kalter Kalilauge tiefrot löslich, beim Erwärmen blaßgelb. Darstellung: Man behandelt Isatin oder 5-Chlorisatin in wässeriger Suspension bei Gegenwart von etwas Kaliumjodid mit Chlor und lagert das erhaltene unbeständige 1,5-Dichlorisatin (*Schmelzp.* 155°) mit *konz.* Schwefelsäure in 5,7-Dichlorisatin um (*Bayer, D. R. P.* 255 774).

5-Bromisatin. Prismen. *Schmelzp.* 255°. Darstellung aus Isatin mit Brom in Wasser (C. LIEBERMANN und R. KRAUSS, *B.* 40, 2501 [1907]), glatter in *konz.* Schwefelsäure (*Kalle, D. R. P.* 245 042), weniger gut aus p-Bromanilin über den Thioharnstoff (*Geigy, D. R. P.* 113 979, 113 980).

5-Brom-7-chlorisatin. *Schmelzp.* 231°. Darstellung: Bei Behandlung von 5-Bromisatin mit Chlor in Wasser entsteht 1-Chlor-5-bromisatin (*Schmelzp.* 145°), das mit *konz.* Schwefelsäure in 5-Brom-7-chlorisatin umgelagert wird (*Bayer, D. R. P.* 255 773).

5,7-Dibromisatin. Orangefarbene Prismen. *Schmelzp.* 250°. In Kalilauge mit roter Farbe löslich. Darstellung: Man behandelt Isatin mit Brom in *konz.* Schwefelsäure bei gelinder Wärme (*Kalle, D. R. P.* 245 042). Aus 5-Bromisatin mit Brom in Eisessig beim Erhitzen (A. BAEYER und S. ÖKONOMIDES, *B.* 15, 2098 [1888]).

Die Darstellung der genannten und vieler anderer Halogenisatine aus den entsprechenden Indigos s. bei E. GRANDMOUGIN, *B.* 42, 4408 [1909]; 43, 937 [1910]; 47, 2365 [1914]; *Compt. rend. Acad. Sciences* 174, 620 [1922]. Über 7-Chlorisatin s. ferner TH. SANDMEYER, *Helv. chim. Acta* 2, 234 [1919]; über 4,7-Dichlorisatin (*Schmelzp.* 246°) und 5,6-Dichlorisatin (*Schmelzp.* 273–275°) s. *M. L. B., D. R. P.* 281 052; *Geigy, D. R. P.* 320 647 [1918]; über 4-Chlor-5-bromisatin (*Schmelzp.* 255°) s. *Kalle, D. R. P.* 254 468; über 5-Jodisatin s. W. BORSCHE, H. WEUSSMANN und A. FRITZSCHE, *B.* 57, 1770 [1924]; über 5,7-Dijodisatin (*Schmelzp.* 234°) und 4,5,6,7-Tetrajodisatin (*Schmelzp.* 190°) s. *Schering. D. R. P.* 429 101 [1924]; *E. P.* 244 443 [1926]; über 5-Nitroisatin (*Schmelzp.* 226–230°) und 6-Nitroisatin (*Schmelzp.* 244–245°) s. A. BAEYER, *B.* 12, 1312 [1879]; C. LIEBERMANN und R. KRAUSS, *B.* 40, 2501 [1907]; H. O. CALVERY, C. R. NOLLER und R. ADAMS, *Journ. Amer. chem. Soc.* 47, 3058 [1925]; H. RUPE und E. STÖCKLIN, *Helv. chim. Acta* 7, 566 [1924]; H. RUPE und L. KERSTEN, ebenda 9, 578 [1926].

Über 5-Methylisatin, 6-Methylisatin und 7-Methylisatin nebst zahlreichen Derivaten s. *I. G., D. R. P.* 451 856 [1925]; TH. SANDMEYER, *Helv. chim. Acta* 2, 234 [1919]; A. WAHL und TH. FAIVRET, *Ann. Chim.* [10] 5, 314 [1926]; *I. G., E. P.* 265 224 [1927]; *F. P.* 627 939 [1927]; *Schw. P.* 125 475 [1927], 126 719/21 [1927]; GRASSELLI DYESTUFF CORP., New York, *A. P.* 1 698 894 [1929]. Über Isatine der Naphthalinreihe s. *I. G., D. R. P.* 448 946 [1925].

Verwendung. Isatin und seine Derivate finden nicht unbedeutende Verwendung zur Gewinnung indigoider Küpenfarbstoffe, u. zw. erhält man verschiedene Verbindungen, je nachdem man von Isatin selbst oder von seinen α-substituierten Derivaten (Chlorid, Anil, Thioverbindung) ausgeht. Im ersten Fall reagiert die β-Ketongruppe, im zweiten die α-Gruppe. Als zweite Komponente dienen Verbindungen, welche eine reaktionsfähige Methylengruppe enthalten (Indoxyl, 3-Oxythionaphthen u. s. w.) oder Phenole, wie α-Naphthol, α-Anthrol, welche in einer tautomeren Ketomethylenform zu reagieren vermögen. Über die so hergestellten technisch wichtigen Farbstoffe s. Indigoide Farbstoffe, Bd. VI, 247.

Schließlich sei erwähnt, daß Isatin auch zur Herstellung von Heilmitteln Verwendung gefunden hat. Durch Kondensation mit Acetophenon in Gegenwart von Alkali gibt es Atophan (Bd. I, 760). Anologa, durch Ersatz des Acetophenons durch andere Ketone erhalten, beschreiben SCHERING, H. EMDE und E. FREUND (*D. R. P.* 344 027 [1920]); TETRALIN G. M. B. H., Berlin (*D. R. P.* 362 539 [1920]); J. V. BRAUN und P. WOLFF, *B.* 55, 3675 [1922]); K. OGDEN und R. ADAMS (*Journ. Amer. chem. Soc.* 47, 826 [1925]). Das acetylierte Kondensationsprodukt aus Isatin und 2 *Mol.* Phenol wirkt purgierend (F. HOFFMANN-LA ROCHE, Basel, *D. R. P.* 406 210 [1923]; *E. P.* 221 976 [1923]; *Schw. P.* 100 806 [1922], 104 250/3 [1923]; *D. R. P.* 482 435 [1928]). *G. Cohn.*

Isobutylalkohol s. Butylalkohole, Bd. II, 709.

Isochinolin ist eine Flüssigkeit, deren Geruch keineswegs an den des Chinolins erinnert. Sie erstarrt bei mäßiger Abkühlung zu Krystallen, die bei 34,6° schmelzen. Kp_{760} 242,5°; Kp_{31} 133,5°; $D^{2,5}_{4}$ 1,096. Das Pikrat schmilzt bei 222–223,5°. Die Reduktion der Base mit Natrium und Amylalkohol oder mit Zinn und Salzsäure liefert Tetrahydroisochinolin (Kp_{760} 234°; $D^{2,8}_{4}$ 1,064). Mit Wasserstoff kann man bei Gegenwart von kolloidalem Platin und etwas Platinchlorid Dekahydroisochinolin erhalten (A. SKITA, *B.* 57, 1977 [1924]). Natriumamid liefert 1-Amino-isochinolin (*Schmelzp.* 123°) (A. E. TSCHITSCHIBABIN und M. P. OPARINA, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* 50, 543 [1918]).

Isochinolin findet sich mit Chinolin und Chinaldin zusammen im Steinkohlenteer in einer Menge, die 1% nicht überschreitet (S. HOOGEWERFF und W. A. VAN DORP, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 4, 125 [1885]; 5, 305 [1886]), ferner im Braunkohlenteer (F. FRANK und F. VOLLMER, *Braunkohle* 23, 505 [1924]). Die Isolierung des Isochinolins aus dem Steinkohlenteer fußt auf der Beobachtung, daß es stärker basisch als die Begleitbasen ist. Schüttelt man also eine passende Fraktion (*Kp* etwa 230–255°) des rohen Steinkohlenteerchinolins mit einer Säuremenge, die nur einen kleinen Teil der Gesamtbasen binden kann, so reichert sich das Isochinolin in der Säure erheblich an. Natürlich kann man auch die Basen in verdünnter Säure lösen und durch fraktionierte Fällung mit Ammoniak die schwächer basischen Bestandteile systematisch entfernen. Das schließlich erhaltene Rohisochinolin wird in alkoholischer Lösung in das saure Sulfat übergeführt und dieses so lange aus Alkohol umkrystallisiert, bis es den *Schmelzp.* 206,5° zeigt (R. WEISSGERBER, *B.* 47, 3175 [1914]; GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG, Duisburg-Meiderich, *D. R. P.* 285 666 [1914]; J. E. G. HARRIS und W. J. POPE, *Journ. chem. Soc. London* 121, 1029 [1922]).

Synthetisch kann Isochinolin auf vielfache Weise gewonnen werden, so aus Phenylessig-o-carbonsäure durch Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom (M. LE BLANC, *B.* 21, 2299 [1888]), aus Benzylaminoacetal durch Kondensation mit Schwefelsäure (C. POMERANZ, *Monatsh. Chem.* 14, 116 [1893]; 15, 300 [1894]), aus Benzaläthylamin durch Überhitzung (A. PICTET und S. POPOVICI, *B.* 25, 733 [1892]), aus Phenyl-formylaminomethyl-carbinol mit Phosphorpentoxyd (A. PICTET und A. GAMS, *B.* 43, 2385, 2391 [1910]). Tetrahydroisochinolin entsteht aus β-Phenyläthylamin durch Kondensation mit Methylal in salzsaurer Lösung (A. PICTET und T. SPENLER, *B.* 44, 2034 [1911]; S. OSADA, *Arch. Pharmaz.* 262, 501 [1924]) oder mit symm. Dichlordimethyläther (W. F. SHORT, *Journ. chem. Soc. London* 127, 269 [1925]) sowie aus dem Glycin der Base durch geeignete Umformung (RIEDEL, *D. R. P.* 423 027 [1924]; J. V. BRAUN, G. BLESSING und R. S. CAHN, *B.* 57, 908 [1924]).

Isochinolin findet geringfügige Verwendung zur Herstellung des als Sensibilisator in der Photographie dienenden Isochinolinrots (Bd. III, 201). Es ist die Muttersubstanz zahlreicher Alkaloide (Hydrocotamin, Papaverin, Laudanosin, Laudanin, Laudanidin, Xanthalin, Glaucin, Dicentrin, Morphin, Thebain, Codein, Neopin, Hydrastin, Narkotin, Gnoskopin, Berberin, Canadin, Corydalin, Corubulbin). Über künstliche Heilmittel der Chinolin- und Isochinolingruppe s. G. COHN, *Pharmaz. Zentralhalle* 57, 663ff. (1916); 58, 71ff. [1917], über die Chemie und Chemotherapie der Chinolin- und Isochinolinverbindungen s. G. M. Dyson, Ind. Chemist and Chem. Manifacturer 2, 221, 266 [1926]. *G. Cohn.*

Isochromgrün BF (*I. G.*) ist ein Beizen-Azofarbstoff, der auf Chromsud oder nachgechromt Wolle dekatur- und pottingecht sowie sehr licht-, walk-, schwefel- und karbonisierecht färbt. Die Marke 3 GF, 1929, ist klarer, blauer, etwas lichtechter und kupferbeständig. *Ristenpart.*

Isolierung (Wärme- und Kälteschutz) bezweckt, die in Betrieben erzeugte Wärme oder Kälte auf dem Wege vom Ort der Entstehung bis zum Verbrauchsort unter möglichster Vermeidung von Verlusten aufrechtzuerhalten. Die Isolierung von heißen und kalten Leitungen gegen Wärme- bzw. Kälteverlust ist oft eine technische, stets eine wirtschaftliche Notwendigkeit. Wie EBERLE durch eingehende Versuche (Zeitschrift d. Bayerischen Revisionsvereins 1909) nachgewiesen hat, werden schon durch eine nur 3 *cm* starke Kieselgurisolierung rund 75 % der sehr beträchtlichen Wärmeverluste gespart, die bei nackten Dampfleitungen auftreten. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei sehr kalten Leitungen sowie bei Kühlräumen.

Die Wirkung der Isolierung wird bestimmt durch die Gesetze, welche für die Wärmeabgabe von Körpern an ihre anders temperierte Umgebung gelten. Die Wärmeabgabe erfolgt durch Strahlung und durch Leitung. Die Wärmeabgabe durch Strahlung kann hier unberücksichtigt bleiben; denn sie nimmt nur dort beträchtliche Werte an, wo bedeutende Temperaturunterschiede der Oberfläche gegen die Umgebung bestehen. Nun liegt es aber gerade im Wesen der Isolierung, daß die Temperaturdifferenzen stark herabgemindert werden, so daß auch die durch Strahlung übertragenen Wärmemengen klein sind.

Für die Wärmemenge, die stündlich durch eine ebene, auf beiden Seiten von verschieden warmen Flüssigkeiten (tropfbaren oder elastischen) berührte Wand hindurchgeht, gilt die Gleichung

$$Q = Fk(t_1 - t_2) \quad \ldots\ldots 1)$$

dabei bedeuten Q die Wärmenge in $Kcal/h$, F die Wandfläche in m^2, k die Wärmedurchgangszahl, t_1 bzw. t_2 die Temperaturen in den Flüssigkeiten. Für die Wärmedurchgangszahl k gilt die Gleichung:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{\lambda}{\delta} + \frac{1}{\alpha_2} \quad \ldots\ldots 2)$$

dabei bedeuten α_1 bzw. α_2 die Wärmeübergangszahlen der inneren bzw. der äußeren Wandoberfläche, d. h. die Wärmemenge, die stündlich pro m^2 bei 1° Temperaturdifferenz — gemessen in der Flüssigkeit und in der Oberfläche der Wand — übergeht; δ die Dicke der Wand in m; λ die Wärmeleitzahl des Baustoffs der Wand, d. h. die Wärmemenge, die stündlich durch eine Wand von 1 m Dicke pro m^2 bei 1° Temperaturdifferenz — in den Oberflächen gemessen — hindurchgeht.

Bezeichnet man mit t_1 und t_2 die in den Flüssigkeiten herrschenden Temperaturen, mit t_1' und t_2' die Temperaturen in den Wandoberflächen, mit F die Größe der von Wärme durchströmten Platte in m^2 (also den Querschnitt des Wärmestroms), so gelten, da stündlich pro m^2 stets dieselbe Wärmemenge Q von der einen Flüssigkeit in die eine Wandoberfläche eindringt, durch die Wand hindurchströmt und von der anderen Wandoberfläche an die zweite Flüssigkeit abgegeben wird, die Gleichungen:

$$Q = (t_1 - t_1')\,\alpha_1 \cdot F \frac{Kcal.}{Std.} = (t_1' - t_2')\,\frac{\lambda}{\delta} \cdot F \frac{Kcal.}{Std.} = (t_2' - t_2)\,\alpha_2 \cdot F \frac{Kcal.}{Std.} \quad \ldots 2)$$

Abb. 81. Temperaturverteilung in einer von verschieden warmen Flüssigkeiten bespülten Wand. t_1 t_2 Temperaturen in den Flüssigkeiten; t_1' t_2' Temperaturen in der Oberfläche der Wand.

Eliminiert man aus diesen Gleichungen Q, so kann man bei gegebenem t_1, t_2, α_1, α_2, λ und δ die Oberflächentemperaturen t_1' und t_2' berechnen, und man erhält ein Bild der Temperaturverteilung ähnlich der Abb. 81.

Für Hohlzylinder (die Isolierung von Rohrleitungen), die aus mehreren Schichten bestehen, ist

$$\frac{1}{k} = d_i\left(\frac{1}{\alpha_i d_i} + \frac{1}{2\lambda_1}\, ln \frac{d_1}{d_i} + \frac{1}{2\lambda_2}\, \frac{d_2}{d_1} + \cdots \frac{1}{\alpha_a d_a}\right) \quad \ldots\ldots 3)$$

dabei sind α_i und α_a die Wärmeübergangszahlen an der inneren bzw. äußeren Oberfläche; d_i der Durchmesser des Hohlraumes in m; d_1, d_2 u. s. w. die Durchmesser der einzelnen Schichten in m; d_a der äußerste Durchmesser in m; λ_1, λ_2 u. s. w. die Wärmeleitzahlen der einzelnen Schichten in $Kcal./m.^0\, h.h.$; dabei ist die Wärmedurchgangszahl auf den m^2 innere Oberfläche bezogen. Soll sie auf die äußere Oberfläche bezogen werden, so ist vor der Klammer d_a anstatt d_i zu setzen.

Man erkennt, daß an den Oberflächen rechnungsmäßig ein Temperatursprung auftritt, der in Wirklichkeit etwas gemildert sein wird. (In der Abbildung ist dem durch Abrundung der Knicke in der Linie Rechnung getragen.) Die Werte von α sind von der Natur der Flüssigkeiten und ihrem Bewegungszustand abhängig. Für kondensierenden Wasserdampf ist $\alpha = \sim 10\,000$, für siedendes Wasser etwa 3000, für nichtsiedendes Wasser etwa 500, für Luft $6{,}2 \cdot v^{0{,}8}$ bei einer Luftgeschwindigkeit $v > 5\, m/sec$ und $5{,}0 + 3{,}6\, v$ bei $v < 5\, m/sec$. Im übrigen hängt α namentlich bei Dampf und Wasser stark von den konstruktiven Eigentümlichkeiten des Systems ab. Die Wärmeleitzahl λ soll für Isolierstoffe so klein wie möglich sein. Da ruhende Luft von allen Stoffen weitaus die kleinste Leitzahl hat, so wird derjenige Baustoff der beste sein, der am meisten Luft in Form kleiner Poren

enthält. Isolierfähigkeit und *spez. Gew.* stehen also in innigem Zusammenhang. Wird die Luft durch Wasser aus den Poren verdrängt, so verliert der Baustoff seine Isolierfähigkeit vollständig.

Nachstehende Zahlentafel enthält die Werte von λ für die wichtigsten Stoffe.

Stoff	Wärmeleitzahl bei einer Temperatur von	
	0°	100°
Asbestschiefer	0,130	0,167
Kieselgursteine	0,064	0,078
Lose Isolierkomposition	0,060	0,076
Baumwolle	0,047	0,059
Seidenzopf	0,040	0,052
Korkmehl	0,031	0,041
Magnesiaschalen	0,06	0,065
Glasgespinst	0,04	0,05

Stoff	Wärmeleitzahl bei einer Temperatur von 0°
Ziegelmauerwerk (normalfeucht)	0,7
Rheinischer Bimskies	0,08
Hochofenschaumschlacke	0,095
Torfmull	0,05
Korkstein asphaltiert	0,052 (*spez. Gew.* 0,35)
Expansitkorkstein	0,037 (*spez. Gew.* 0,17)
Blätterholzkohle	0,056

Beispiel: Eine Dampfleitung von 200 *mm* Durchmesser und 30 *m* Länge führt Sattdampf von 180°. Die Temperatur der Umgebung ist 20°. Die Isolierung erfolgt durch 5 *cm* starke Kieselgursteine. Welche Wärmemenge geht stündlich verloren?

Setzt man für α_1 den Wert 10000, für α_2 den Wert 20, so ist mit $\lambda = 0{,}07$ und $\delta = 0{,}05$ $\frac{1}{k} = 0{,}2\left(\frac{1}{10000 \cdot 0{,}2} + \frac{1}{2 \cdot 0{,}07} ln \frac{0{,}3}{0{,}2} + \frac{1}{20 \cdot 0{,}3}\right) = 0{,}2 \cdot 3{,}068$. Man erkennt, daß der Einfluß von α nicht groß ist; man kann ihn meist vernachlässigen.

$$\text{Da } F_i = 0{,}2 \cdot \pi \cdot 30, \text{ wird } Q = \frac{\pi \cdot 30 \cdot 160}{3{,}068} = 4900\ Kcal/St$$

d. h. es kondensieren stündlich rund 10 *kg* Dampf in der Leitung.

Die Oberflächentemperatur der Isolierung ergibt sich aus folgender Überlegung. Die wärmeabgebende Oberfläche ist $0{,}3 \cdot \pi \cdot 30 = 28{,}26\ m^2$ groß. Die stündlich abgegebene Wärmemenge ist nach Gleichung 2: $Q = (t'_2 - t_2)\,\alpha \cdot F$ oder mit Einsetzung der hier geltenden Zahlen: $4900 = (t'_2 - 20)\,20 \cdot 28{,}26$. Hieraus folgte $t'_2 = 28°$.

Die Stärke der Isolierung wird, wenn nicht technische Gesichtspunkte maßgebend sind, so gewählt, daß die Kosten für Verzinsung und Amortisation der Isolierung zuzüglich derjenigen für die Erzeugung der verlorenen Wärme ein Minimum werden. Diese Betrachtungen zeigen regelmäßig die Wichtigkeit eines sorgfältigen Wärmeschutzes. Die Auswahl der Isolierstoffe ist verschieden zu treffen, je nachdem es sich um Schutz heißer oder kalter Leitungen oder um Isolierung von Räumen handelt. Bei heißen Leitungen, Dampfkesseln u. s. w. ist zu beachten, daß das Material sich bei den auftretenden Temperaturen nicht zersetzen darf. Kork u. dgl. ist ungeeignet. Man wählt Kieselgur oder magnesiahaltige Stoffe in Form fester Steine oder aufstreichbarer Masse oder in Form von Pulver, das in eine feste Umhüllung gestopft wird. Wenn es auf sehr geringes Gewicht ankommt, verwendet man auch Isolierungen, die aus Folien oder dünnen Blechen von Aluminium bestehen. Hier wird die geringe Wärmeleitung der Luftschicht ausgenutzt. Die sonst bei Isolierung durch Luftschichten die Wirkung stark beeinträchtigende Wärmestrahlung von Wand zu Wand wird hier unschädlich gemacht durch die vielfache Unterteilung des Luftraumes, vor allem aber dadurch, daß Aluminium thermisch „weiß" ist, also eine sehr kleine Strahlungskonstante (0,26 gegenüber 4,4 der meisten Stoffe) hat (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1927**, 1395). Bei Anlagen mit unterbrochenem Betriebe, bei dem also die Isolierung immer wieder auskühlt und wieder erwärmt werden muß, ist es wirtschaftlich, ein Isoliermaterial von geringer Wärmekapazität (*spez. Gew.* mal spezifische Wärme) zu wählen. Die Isolierung ist mit Ölfarbe zu streichen, um das Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern. Die Flanschen werden freigelassen, um ein Anziehen der Schrauben und Erneuern der Dichtungen zu ermöglichen. Sie werden vorteilhaft durch abnehmbare Kappen besonders geschützt.

Bei Isolierung von kalten Leitungen (Saugleitung bei Kältemaschinen, Soleleitung) ist ein wesentlicher Gesichtspunkt die Fernhaltung von Feuchtigkeit. Bei porösem Material, wie Kieselgur, dringt die Außenluft ein und schlägt ihre Feuchtigkeit an der kalten Rohrwand oder auch an dem Isoliermaterial nieder, und die isolierenden Lufträume werden mit Wasser gefüllt, das die Isolierwirkung aufhebt

und durch Gefrieren die Schutzhülle zerreißt. Darum kommen für kalte Leitungen nur Stoffe in Frage, die durch Imprägnieren gegen Feuchtigkeit geschützt sind. In erster Linie ist das mit Pech imprägnierter Korkstein. Besonders bewährt hat sich durch Erhitzen geschwellter Kork, der unter dem Namen Expansit (GRÜNZWEIG & HARTMANN, Ludwigshafen) oder ähnlich klingendem Namen in den Handel kommt und sich durch besonders geringes *spez. Gew.* auszeichnet. Die Korkschalen werden mit heißem Pech an die Leitungen angeklebt, die Hälften mit Draht zusammengehalten, mit Nesselbandagen überwickelt und mit Ölfarbe gestrichen.

Zuweilen findet man Isolierung durch Korkschnur, die leicht hergestellt werden kann, während das Anbringen der Korkschalen einen geschulten Facharbeiter verlangt. Hohle Schnüre, deren Inneres mit Korkschrot gefüllt ist, werden in mehrfachen Lagen über die Leitung gewickelt. Darüber wird eine kräftige Bandage aus Nessel gelegt, die mit umgelegten Hanfschnüren, die dem Schraubengang der Korkschnüre folgen, fest eingezogen wird, und dann wird das Ganze sorgfältig mit Ölfarbe gestrichen, so daß keine Luft in die Isolierung eindringen kann.

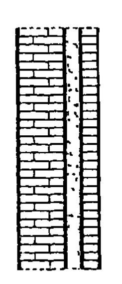


Abb. 82. Schnitt durch eine Kühlraumwand.

Bei der Isolierung von Kühlraumwänden werden meist 8–12 *cm* starke Platten aus imprägniertem Kork zwischen die Mauer gelegt (Abb. 82); doch findet man die Isolierung auch ganz innen oder ganz außen angebracht. Beim Ansetzen von Korkplatten ist darauf zu achten, daß keine Feuchtigkeit zurückbleibt, die Fäulnis und sehr unangenehme Gerüche verursacht. Das Ansetzen mit Kalkmörtel ist zu vermeiden, da mit ihm viel Feuchtigkeit eingeführt wird und außerdem der Kalk den Kork zersetzt. Besser ist es, mit Zement, am besten mit geruchlosem Goudron anzusetzen. Die früher häufig angewendete Isolierung durch Luftschichten im Mauerwerk hat sich als völlig wertlos erwiesen. Für die Isolierung der Decke von Kühlräumen kann auch geschüttetes Material, z. B. Torf, verwendet werden, weil bei der Abkühlung von unten die Luft im Dachgeschoß keine Neigung zur Zirkulation hat. Natürlich ist hier besonders darauf zu achten, daß nicht Regen in die Isolierung eindringt. Man verlegt wohl auch in Platten gepreßten Torf und überzieht diesen mit einer Pechschicht.

Der Boden von Kühlräumen sollte stets mit imprägniertem Material isoliert werden; doch findet man öfters Bimskies u. dgl. mit einer darüber angeordneten Asphaltschicht zur Wasserabwehr.

Literatur: CAMMERER, Der Wärme- und Kälteschutz in der Industrie, Berlin (mit sehr vollständiger Literaturzusammenstellung). – Derselbe, Wirtschaftlichste Isolierstärke bei Wärme- und Kälteschutzanlagen und Wärmeabgabe isolierter Rohre bei unterbrochener Betriebsweise, Berlin. – HENCKY, Die Wärmeverluste durch ebene Wände, München. – DEUTSCHE PRIOFORMWERKE BOHLANDER & CO., Köln, Wärme- und Kälteschutz, Selbstverlag. – GRÜNZWEIG & HARTMANN, Warme- und Kälteverluste isolierter Rohrleitungen und Wände, Berlin. – Mitteilungen des FORSCHUNGSHEIMES FÜR WÄRMESCHUTZ, München. – Regeln für die Prüfung von Wärme- und Kälteschutzanlagen, Berlin 1930, VDI-Verlag. – Wärmeschutzwissenschaftliche Mitteilungen der Firma RHEINHOLD & CO., Berlin. – Wärmeschutzwissenschaftlicher Kalender von RHEINHOLD & CO., Berlin. *M. Krause.*

Isopren s. Kautschuke, künstliche.

Isopropylalkohol s. Propylalkohol.

Isovaleriansäure, Baldriansäure, Isopropylessigsäure, 2-Methylbutansäure-(4), $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, ist eine sehr unangenehm, stark und anhaftend riechende Flüssigkeit. *Schmelzp.* –37,6°; *Kp* 174°; D_4^{15} 0,94726; n_D^{15} 1,4064. Die Verbindung mischt sich mit Alkohol, Äther und Chloroform, löst sich in 30 Tl. Wasser und bildet mit diesem ein Hydrat $C_5H_{10}O_2 + H_2O$ (*Kp* 165°; *D* 0,950). Isovaleriansäure findet sich im rohen Holzessig sowie im Holzgeistöl (H. PRINGSHEIM und J. LEIBOWITZ, *B.* 56, 2034 [1923]). Sie entsteht neben Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure bei der Vergärung von Glucose mit gewissen Bakteriengemischen (Bac. butyricus u. a.) (LEFRANC & CIE., Paris, *F. P.* 541 535 [1921]; *E. P.* 186 572 [1922]; *Schw. P.* 102 755 [1922]; *Can. P.* 234 159 [1922]). Sie kommt in

der Wurzel des Baldrians (Valeriana officinalis) vor und wird aus dieser durch Destillation mit Wasserdampf unter Zusatz von Bichromatmischung gewonnen. So dargestellt, ist ihr etwas *opt.-akt.* Methyläthylessigsäure, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, beigemengt, die ihr eine schwache Rechtsdrehung verleiht. Ein zweites, gleichfalls im großen ausgeübtes Verfahren beruht auf der Oxydation von Gärungsamylalkohol mit Bichromat und Schwefelsäure. Bei diesem Prozeß bildet sich als Nebenprodukt eine nicht unerhebliche Menge Isovaleriansäureisoamylester, aus dem man durch Verseifung die Säure freimachen kann. Die Oxydation des Amylalkohols findet auch beim Erhitzen mit Ätznatron auf 235—250° unter Entwicklung von Wasserstoff statt. Das Verfahren gibt gute Ausbeuten (DARASSE FRÈRES & CIE., Paris, *D. R. P.* 351 329 [1919], *A. P.* 1 389 187 [1919]; *E. P.* 137 064 [1921]; *Schw. P.* 94 222 [1919]).

Reine Isovaleriansäure wird selten — in verdünnter Lösung bei Krämpfen, Hysterie, epileptischen Anfällen — therapeutisch gebraucht. Dem gleichen Zweck dient ihr krystallisiertes, sehr hygroskopisches Ammonsalz. Das Salz des Handels enthält überschüssige Säure (R. ESCALES und H. KÖPKE, *Journ. prakt. Chem.* [2] 87, 258 [1913]). Salze mit Äthylendiamin, Piperazin u. s. w. s. H. GOLDSCHMIDT und O. NEUSS, *D. R. P.* 386 616 [1921]; *F. P.* 543 912 [1921]; *Schw. P.* 98667 [1921]. Hauptverwendung findet Isovaleriansäure zur Herstellung von Heilmitteln (Sedativa, Hypnotica).

Der Äthylester (Kp_{760} 134,3°; D_4^{15} 0,87127) und der Isoamylester (Kp_{761} 190,5°; $D_4^{18,7}$ 0,8583) dienen der Darstellung von Fruchtäthern (Bd. V, 430). Letzterer wird auch zum Verhindern des Schäumens eiweiß- und seifehaltiger Flüssigkeiten empfohlen (C. H. FISKE, Journ. Biol. Chem. 35, 411 [1918]). Isovaleriansäurementhylester ist Validol, Bornylester Bornyval (Bd. II, 568). α-Bromisovaleriansäurebornylester ist das Sedativum Eubornyl (Valisan) (LÜDY & Co., Burgdorf, *D. R. P.* 208 789). Isovalerylglykolsäurebornyl(menthyl)ester s. RIEDEL, *D. R. P.* 252 157; Isovaleriansäurebenzylester s. *Bayer, D. R. P.* 165 897. Aperitol (Bd. I, 551) enthält den Isovaliansäureester des Phenolphthaleins (Abführmittel). Isovaleriansäureglykolester ist ein Lösungsmittel für Harze, Lacke, Celluloseester (CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORP., New York [S. B. WATSON], *A. P.* 1 534 752 [1920]).

Valyl ist Valeriansäurediäthylamid (*M.L.B., D. R. P.* 129 967), Bromural α-Bromisovalerylharnstoff (Bd. II, 680). Beruhigungs- und Schlafmittel sind Chloralisovaleramid (A. LIEBRECHT, *D. R. P.* 282 267), Phenoval, d. i. α-Bromisovaleryl-p-phenetidin (RIEDEL, *D. R. P.* 277 022) und α-Bromisovaleryl-p-amino-phenolallyläther (*Ciba, D. R. P.* 310 967).

Jodival = α-Jodisovalerylharnstoff (*Knoll, D. R. P.* 197 648; *A. P.* 914 518; *E. P.* 942 [1907]) ist ein Ersatz der Jodalkalien.

Durch Kondensation von Isovaleriansäure mit Resorcin und Reduktion des entstandenen Ketons erhält man C-Isoamyl-resorcin (Desinfektionsmittel) (SHARP & DOHME, Baltimore, *E. P.* 219 922, 224 913 [1923]; *F. P.* 574 131; *Schw. P.* 112 494, 116 753/6 [1923]). *G. Cohn.*

Istizin (*I. G.*). 1,8-Dioxyanthrachinon. Herstellung s. Bd. I, 501. Orangegelbes, geschmackloses Pulver. Anwendung als Abführmittel. Tabletten zu 0,15 *g.* *Dohrn.*

J

Janusfarbstoffe (*I. G.*) wurden 1897 als Halbwollfarbstoffe in den Handel gebracht (*D. R. P.* 93499). Ihre Verwendbarkeit sowohl für pflanzliche als auch tierische Faser hat ihnen den Namen eingetragen. Heute haben sie diese Bedeutung nicht mehr, da der gleiche Zweck von anderen Farbstoffen besser erfüllt wird. Dafür werden sie ihrer ausgezeichneten Deckkraft halber für Seide, Kunstseide, Cocos, Jute bevorzugt. Baumwolle vermögen sie ohne vorherige Tannierung anzufärben, wobei allerdings zur Erhöhung der Echtheit meist eine Nachbehandlung mit Tannin erfolgt (*D. R. P.* 95 718). Vom Trimethyl-m-aminophenylammonium sich ableitende Dis- und Trisazofarbstoffe sind:

CH_3 — HO — $-N=N-$ — $-N=N$ — $N(CH_3)_3Cl$

Janusrot B, nach *D. R. P.* 100 420 durch Diazotierung des Aminoazofarbstoffs aus m-Aminophenyltrimethylammoniumchlorid und m-Toluidin und Kupplung mit 2-Naphthol dargestellt, ein rotbraunes Pulver.

Janusgelb G, R enthält vermutlich als erste Azokomponente m-Nitranilin, als zweite Resorcin nach *D. R. P.* 95530.

Janusbraun B enthält als erste Komponente m-Toluidin, als zweite Chrysoidin nach *D. R. P.* 100 420, ist also ein Trisazofarbstoff. Dagegen ist Janusschwarz D, I Safranin-azo-phenol (*D. R. P.* 95668, *Friedländer* 4, 805). *Ristenpart.*

Japanbraun RT/86908, 20303, 26999 (*I. G.*) sind basische Farbstoffe. *Ristenpart.*

Japanische Bronzen sind Bronzen mit sehr hohem Bleigehalt, die durch besondere Behandlung (Erhitzen) oberflächlich eine schöne schwarze Färbung annehmen und — insbesondere mit eingelegten Verzierungen aus Gold oder Silber — zu Kunst- und Schmuckgegenständen Verwendung finden; Beispiele: 81—83% *Cu*, rund 3% *Sn*, rund 3% *Zn*, rund 11% *Pb*, 0,6% *Fe*. Es kommen auch Eisengehalte von rund 10% bei etwa 71% Kupfer vor. *E. H. Schulz.*

Jasmin (*Geigy*) entspricht Azoflavin RS, Bd. **II**, 46. *Ristenpart.*

Jobramag (A. Mendel, A. G., Berlin) heißen Tabletten mit je 0,01 *g* Jod und 0,025 *g* Brom, an Eiweiß gebunden. Anwendung bei Arteriosklerose und Kreislaufstörungen. *Dohrn.*

Jod, *J*, Ordnungszahl 53, Atomgewicht 126,93, bildet schwarzgraue, metallglänzende, rhombisch-bipyramidale, tafelförmige Krystalle, kann aber auch in einer weniger beständigen monoklin-pseudohexagonalen Modifikation erhalten werden. Es ist zerreiblich. *Schmelzp.* 116,1°, (113,7°); Kp_{760} 184,35°; $D_4^{\,}$ 4,933; D^{17} 4,948. Es ist mit Wasserdampf flüchtig; der Geruch ist chlorähnlich, an den der Osmiumsäure erinnernd. Jod wirkt auf alle Gewebe, namentlich Augen und Schleimhaut, ätzend; es färbt die Haut vorübergehend braun. Von Wasser, Alkohol, Äther, Glycerin und Essigsäure wird es mit brauner Farbe aufgenommen, von Chloroform mit rotvioletter, von Schwefelkohlenstoff violett, von Benzol rot.

Es lösen sich in 1000 *g* Wasser bei	18°	25°	35°	45°	55°
	0,2765	0,3395	0,4661	0,6474	0,9222 *g* Jod.

Löslichkeit in Halogenwasserstoffsäuren bei 25°: E. OLIVERI-MANDALÀ und A. ANGELICA, *Gazz. Chim. Ital.* **50**, I, 273 [1920].

Es lösen 100 *g*

bei	0°	25°	35°	40°	45°	50°	54,64°
Benzol	–	14,09	17,90	20,05	22,78	25,51	28,26
Tetrachlorkohlenstoff	0,6877	–	2,603	–	–	4,351	–
Heptan . . .	0,6176	1,702	2,491	–	–	4,196	– *g* Jod

(J. HILDEBRAND und C. A. JENKS, *Journ. Amer. chem. Soc.* **42**, 2180 [1920]).

Kaliumjodidlösung nimmt Jod umso reichlicher auf, je konzentrierter sie ist. Eine Lösung von 100 Tl. Kaliumjodid in 200 Tl. Wasser löst 153 Tl. Jod zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, aus der die Hälfte des Jods krystallinisch ausfällt.

Organischen Flüssigkeiten, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzo und Toluol, wird gelöstes Jod durch Kieselsäuregel, besonders schnell durch aktive Kohle entzogen, wobei zunächst Adsorption, dann Absorption stattfindet. Je größer die Löslichkeit des Jods ist, desto schwerer wird es von der Kohle aufgenommen (J. W. MC BAIN, Trans. Faraday Soc. **14**, 202 [1919]; A. PICKLES, *Chem. News* **121**, 25 [1920]; E. F. LUNDELIUS, *Kolloid-Ztschr.* **26**, 145 [1920]; J. B. FIRTH, Trans. Faraday Soc. **16**, II, 434 [1921]; A. M. BAKER und J. KING, *Journ. chem. Soc. London* **119**, 454 [1921]; J. B. FIRTH und F. S. WATSON, ebenda **123**, 1219 [1923]; J. B. FIRTH, W. FARMER und J. HIGSON, ebenda **125**, 488 [1924]; E. BERL und E. WACHENDORFF, *Kolloid-Ztschr.* **36**, Erg.-Bd. 36 [1925]; G. WEISSENBERGER und E. WALDMANN, *Monatsh. Chem.* **45**, 393 [1925]). Für die Gewinnung des Jods ist es wichtig, daß Kohle es auch verdünntesten wässerigen Lösungen restlos entzieht. Man kann auf diese Weise gewaltige Mengen Flüssigkeit mit relativ wenig Kohle von ihrem Jodgehalt befreien. Die Pflanzenkohle „Supra-Norit" scheint größte Absorptionskraft zu besitzen, demnächst folgt Tierkohle. 6 *kg* frisch geglühte Kohle genügen z. B., um 10 000 *l* Brunnenwasser mit 0,1 *g* Jod in 1 *l* zu entjoden. Um die Kohle möglichst auszunutzen, verwendet man zunächst nur so viel, wie gerade zur Entjodung eines bestimmten Quantums Flüssigkeit ausreicht, dekantiert dann ab und versetzt die gebrauchte Kohle unter Zusatz von etwas frischer Kohle mit neuer Flüssigkeit u. s w. (J. N. A. SAUER, *D. R. P.* 321 766 [1918]; O. v. FABER, *D. R. P.* 364 971 [1921]; 398 317 [1922]; *E. P.* 168 324 [1921]; *A. P.* 1 438 071 [1921]; *Holl. P.* 6702, 6779 [1920]; *F. P.* 539 575 und *Zus. P.* 25659 [1921]; A. HOLLARD, *F. P.* 581 677 [1923]; J. B. FIRTH, *Journ. Soc. chem. Ind.* **42**, T, 242; U. G. BIJLOMA, E. I. VAN ITALLIE und M. J. ROESSINGH, *Chem. Ztrlbl.* **1922**, II, 661; G. JOACHIMOGLU und T. TAKAMATSU, *Biochem. Ztschr.* **134**, 493 [1923]; E. LAQUEUR und A. SLUYTERS, ebenda **156**, 303 [1925]).

In seinem chemischen Verhalten ähnelt Jod dem Chlor und Brom, hat aber geringere Affinität zu den anderen Elementen als diese. In wässeriger Lösung wirkt Jod oft als Oxydationsmittel, wobei es selbst zu Jodwasserstoffsäure reduziert wird; so gibt es mit Schwefelwasserstoff Schwefel, mit schwefliger Säure Schwefelsäure. Durch *konz.* Salpetersäure wird es zu Jodsäure oxydiert. Es lagert sich leicht an Doppelbindungen organischer Substanzen an und kann auch substituierend in organische Verbindungen eintreten. Mit Stärke liefert es eine intensiv blau gefärbte Substanz, die zum Nachweis dient. Baumwolle wird durch Jod bei Gegenwart von Schwefelsäure blauschwarz, Kapok braungelb gefärbt (A. LEJEUNE, *Bull. Soc. chim. Belg.* **34**, 419 [1925]).

Geschichtliches. Die ersten Beobachtungen über Jod rühren von dem Salpetersieder B. COURTOIS her, der sie 1812 bei der Verarbeitung von Laugen der Algenasche (Varech) machte und zur Aufklärung CLÉMENT und DÉSORMES mitteilte. Diese veröffentlichten im folgenden Jahr die Entdeckung der Jodwasserstoffsäure und der Verbindungen des Jods mit Phosphor und Schwefel. Im gleichen Jahr machten H. DAVY und GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* **91**, 5) die ersten Mitteilungen über Jodsäure und Jodate. Eben diesen Forschern gelang es 1815, das Jod in freiem Zustande zu isolieren. Sie benannten es nach der violetten Farbe seines Dampfes von ἰώδης, veilchenblau. SERULLAS entdeckte 1822 (*Ann. Chim.* [2] **22**, 142; **25**, 311 [1824]) das Jodoform, dessen richtige Zusammensetzung aber erst 1834 von J. DUMAS (*Ann. Chim.* **56**, 122) ermittelt wurde, und 1829 den Jodstickstoff. Die Jodindustrie wurde 1830—1840 begründet. Nachdem 1853 JACQUELIN den Jodgehalt der Laugen des Perusalpeters festgestellt hatte, wurden sie – von 1876 ab – fabriksmäßig auf Jod verarbeitet (s. ferner F. D. CHATTAWAY, *Chem. News* **99**, 193, 205 [1909]; C. MATIGNON, *Rev. gén. Chim. pure appl.* **16**, 391 [1913]).

Vorkommen. Im freien Zustande findet sich Jod nur äußerst selten in der Natur. Im allgemeinen ist es in Form von Jodiden, Jodaten und in organischer Bindung vorhanden. Nach J. A. L. VOGT beträgt der durchschnittliche Gehalt der gesamten Erdrinde an Jod $1 \cdot 10^{-4}$ % (*Ztschr. prakt. Geol.* **1898**, 225, 314), nach W. ACKROYD $5{,}8 \cdot 10^{-8}$ % (*Chem. News* **86**, 187 [1902]). Die feste Erdkruste enthält nach VOGT 10^{-5} %. Bezüglich seines Beitrages zum Aufbau der Erdrinde steht Jod unter den Elementen an 28. Stelle. Es macht auf dem Festland einen Kreislauf durch. Stets in geringer

Menge, aber allverbreitet, findet es sich in der Erde, im Ackerboden und in den Gewässern, gelangt in den pflanzlichen und tierischen Organismus und bei dessen Zerfall wieder zurück in die Erde. Es ist ein Bestandteil fast aller Pflanzen (CHATIN, *Journ. prakt. Chem.* **50**, 273 [1859]), besonders der des Meeres, zahlreicher Salzsolen (als NaJ, CaJ_2, MgJ_2) und Mineralwässer. Kohle enthält durchschnittlich 6 *mg* J je 1 *kg* (*Ztschr. anorgan. und allg. Chem.* **186**, 159). Es ist in der Luft — wohl maritimen Ursprungs —, im Regen- und Schneewasser nachgewiesen worden, fehlt aber im Gletscherwasser.

Von jodhaltigen Mineralien seien genannt: Jodobromit, Jodembolit, Miersit, Jodargyrit, Jodyrit, Jodit, alle als wesentlichen Bestandteil Jodsilber führend, Cuprojodargyrit, d. i. basisches Kupferjodür, Coccinit, d. i. Quecksilberjodid. In den Phosphaten von Quercy sind nennenswerte Mengen Jodate enthalten. Praktisch am wichtigsten ist das Vorkommen von Jodverbindungen in den Salpeterlagern von Chile und Peru. Hier sammeln sich in den Mutterlaugen des Natronsalpeters sehr beträchtliche Jodmengen an, zum größten Teil als Natriumjodat (s. aber A. GUYARD, *Bull. Soc. chim. France* [2] **22**, 60 [1874]), zum kleineren als Calciumjodat (Lantarit) und als Doppelsalz, $Ca(JO_3)_2 + 8\,CaCrO_4$. Im rohen Chilesalpeter (Caliche) sind etwa 0,15% J (als Jodat) und in der minderwertigen Form „Costra" etwa 0,06% Jod (als Jodat) enthalten.

Die reichste, ganz unerschöpfliche Jodquelle ist das Meer. Nach VOGT enthält das Meerwasser ungefähr 10^{-3}% Jod, nach A. GAUTIER den fünften Teil dieses Betrags (*Compt. rend. Acad. Sciences* **128**, 1069 [1899]; *Bull. Soc. chim. France* [3] **21**, 456 [1899]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **129**, 66, 189 [1899]). Das Verhältnis von Brom zu Jod im Meerwasser ist — wie auch in den Gesteinen — annähernd gleich, u. zw. 1 : 10—12, das des Chlors zum Jod 1 : 0,00012. Die im Meer lebenden Pflanzen (Algen) assimilieren Jod in großer Menge. Das Jod ist in ihnen zum größten Teil organisch gebunden; in geringer Menge liegt es als Jodid, niemals als Jodat vor. Die organische Jodverbindung ist in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien löslich. Sie kann durch *konz* Schwefelsäure oder Natronlauge sowie durch das Wachstum bestimmter Bakterien gespalten werden (ESCHLE, *Ztschr. physiol. Chem.* **23**, 30 [1897]; Y. OKUDA und T. ETO, Journ. Coll. agric. Tokyo **5**, 341 [1916]; *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 1328). Der Jodgehalt der Algen schwankt nach ihrem Entwicklungsstadium, nach der Jahreszeit und der Algenart und beträgt 0,01—0,09% (J. HENBRICK, *Journ. chem. Ind.* **35**, 565 [1916]). Er ist am größten zur Zeit der intensivsten Sonnenstrahlung, also im Juli und August größer als im März bis Juni. Aus abgestorbenen Algen diffundiert ein beträchtlicher Teil des Jods in das Meer zurück. Auch beim Trocknen verlieren die Algen viel, bis zu 50% ihres Jodgehaltes. Eingehende Angaben über diese Verhältnisse s. bei E. C. C. STANDFORD, *Dinglers polytechn. Journ.* **226**, 85 [1877]; E. ALLARY, *Bull. Soc. chim. France* [2] **35**, 11 [1881]; A. GAUTIER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **129**, 189 [1899]; P. FREUNDLER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **173**, 931 [1921]; P. FREUNDLER, Y. MENAGER, Y. LAURENT, ebenda **173**, 1116 [1921]; *Bull. Soc. chim. France* [4] **31**, 1341 [1922]; P. FREUNDLER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **178**, 515, 1625 [1924]; Y. OKUDA und T. ETO, Journ. Coll. Agric. Tokyo **5**, 341 [1916]; *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 1328. Nach MARCHAND (Journ. pharm. Chim. **2**, 276 [1865]) u. a. enthält die Algenasche etwa 0,3% J, jedoch soll die Asche von F. digitatus 5,35% J enthalten. Bei der Veraschung der Algen verflüchtigt sich außerdem ein Teil des Jods (H. SALLE & CIE., *Chem.-Ztg. Repert.* **37**, 589 [1913]).

In Schottland wird die Asche der Fucus- und Ulvaarten Kelp genannt. An der französischen Küste wachsen besonders die Laminariaarten. Die L. flexicaulis, am verbreitetsten, erreicht 3 *m* Länge und bedeckt große Meeresflächen. In der Bretagne und an den Küsten des Atlantischen Ozeans nennt man die Algenasche Varech. Doch bezeichnet dieser Name auch die Algen selbst, die in der Bretagne goémons heißen. Die Varechs sind ein bedeutender Handelsartikel (H. SALLE & CIE., *Chem.-Ztg. Repert.* **37**, 589 [1913]). Sie zerfallen in 2 Gruppen. Die erste heißt deep-sea-tangles in England, searods in Irland, bandarring oder stampa in Schottland und besteht aus den Tiefseealgen F. digitatus, L. digitata, F. saccharinus und F. vesiculosus. Der allgemeine Name ist drift-weed. Sie werden nach heftigen Stürmen an die Küste geschwemmt und in ungeheuren Mengen in Irland und Schottland geerntet, ferner auf den Hebriden, an einigen Stellen der Bretagne und des Departements der Manche sowie besonders auf den britisch-normannischen Inseln. Man sammelt ferner F. stenobulus, F. stenophyllus und L. sacharina, die oft 10 *m* lang wird und infolge ihres Mannitgehalts süß schmeckt. Die zweite Gruppe der Varechs umfaßt die Tange, die auf Felsen nahe der Oberfläche wachsen, d. s. F. serratus (sea oak; black vrack), F. nodosus (yellow vrack), F. filum (cut weed), F. bulbosus. Sie werden häufig an den Küsten der Manche als varechs coupés gesammelt und enthalten beträchtlich weniger Jod als die Tiefseealgen. Sie werden mit sichelartigen Instrumenten von den Felsen losgeschnitten. Überwiegend werden aber die angeschwemmten Algen verarbeitet. Die Ernte dieser Küstentange ist in Frankreich durch Gesetz geregelt und nur den Küstenbewohnern gestattet, die die Algen und ihre Asche zum Teil als Dünger verwerten.

Die Untersuchung deutscher Seetangasche auf Jod ergab Werte von 4,2% bis Spuren. Die Menge von L. hyperborea, die man bei Helgoland gewinnen könnte, würde ausreichen, den ganzen Jodbedarf Deutschlands zu decken. Doch ist an Rentabilität wohl nicht zu denken (R. ALBERT und M. KRAUSE, *Chem.-Ztg.* **43**, 97 [1919]).

In der Asche der Alge Cystoseira barbata des Schwarzen Meeres wurde 0,057% NaJ gefunden (W. SCHTATELOW, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **49**, 122 [1917]). Die an Jod reichste Meeresalge des Russischen Reiches ist Phyllophora rubens Grew im Gebiet Odessa-Sebastopol-Donaumündung. Ihre Asche enthält 1,5% Jod. Die Alge ist in gewaltigen Mengen vorhanden (U. D. AWERKIEW, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **49**, 175 [1917]). Eine russische Jodindustrie ist im Werden begriffen.

In Libyscher Meerespflanzenasche (Gattung Zostera) wurden im Durchschnitt 0,127% Jod gefunden (L. LOSANA und P. E. CROCE, *Annali Chim. appl.* **13**, 37 [1923]).

Auch die Seetiere nehmen aus dem Meereswasser Jod auf, zum Teil in enormen Mengen (F. HUNDESHAGEN, *Ztschr. angew. Chem.* 8, 473 [1895]). Schwämme enthalten durchschnittlich etwa 1,5% ihrer Trockensubstanz, Korallen über 1% Jod, Austernschalen 0,1–2,0 *mg* per 1 *kg* (E. WILKE-DÖRFURT, *A.* **453**, 298 [1927]). In den Schwämmen ist das Jod an ein unlösliches Protein, das Jodospongin, gebunden. Bei der Hydrolyse dieser Substanz bleibt das Jod am Tyrosin haften. Das analoge jodhaltige Gerüsteiweiß der Korallen, das Gorgonin, liefert bei der Hydrolyse 3,5-Dijodtyrosin (Jodgorgosäure). Man kann annehmen, daß das Jod zum Zweck der Entgiftung in der Skelettsubstanz abgelagert wird. Seefische enthalten nur geringe Mengen Jod, 0,1–20 *mg* pro 1 *kg*. Sie speichern es in der Leber an. Der Lebertran der Gadusarten enthält 3–7 *mg* Jod pro 1 *kg*, d. i. 10mal soviel wie Säugetierfette und Pflanzenöle, die Lebern 0,162–0,324% und mehr.

Jod ist ein biologisch unentbehrliches Element (V. FELLENBERG, ASHER-SPIROS Ergebnisse der Physiologie **25**, 176 [1926]). Daß es ein normaler Bestandteil des tierischen und menschlichen Organismus ist, wurde von E. BAUMANN (*Ztschr. physiol. Chem.* **21**, 319 [1895/96]; derselbe und E. ROOS, ebenda **21**, 481 [1895/96]) nachgewiesen. Pflanzenfresser führen reichlich Jod, Fleischfresser sehr wenig, wenn man es ihnen nicht künstlich verabreicht. Das Jod findet sich in allen Organen, reichlich in den endokrinen Organen wie im Ovarium, in der Nebenschilddrüse, Thymus, Hypophyse, weiter in Herz, Leber, Milz. Die Schilddrüse birgt das Jod in konzentriertester Form (E. BAUMANN, a. a. O., sowie *Ztschr. physiol. Chem.* **22**, 1 [1897]; E. ROOS, ebenda **22**, 18 [1897]; J. JUSTUS, Virchows Archiv **170**, 501 [1903]; **176**, 1 [1906]). Bei Erwachsenen schwankt ihr Jodgehalt in ziemlich weiten Grenzen, um 10 *mg* je Drüse. Die Schilddrüse der Japaner soll relativ viel mehr Jod, die etwa 5fache Menge, enthalten. BAUMANN verdankt man die ersten Versuche, den Jodträger aus der Schilddrüse zu isolieren. Seine Substanz „Jodothyrin" war aber ein undefinierbares Gemisch von Eiweißabbausubstanzen, in der der eigentliche Träger der Wirksamkeit verborgen blieb. Erst E. C. KENDALL (Journ. of Biol. Chem. **39**, 125 [1919]; **40**, 265 [1919]) erhielt eine krystallisierte Verbindung aus der Schilddrüse, das Thyroxin, und CH. R. HARINGTON (Biochem. Journ. **20**, 293, 300 [1926]) klärte ihre Konstitution auf. Die Verbindung ist ein Tyrosinderivat. Daß aber diese Substanz das wichtigste und einzige Hormon der Schilddrüse ist, darf man nicht annehmen.

$$HO-C_6H_2J_2-O-C_6H_2J_2-CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H.$$

Der Mangel an organisch gebundenem Jod führt zu schweren Krankheitserscheinungen (Myxödem, Kropf, Kretinismus), die auf ein nichtgenügendes Funktionieren der Schilddrüse zurückzuführen sind. Ob noch andere Ursachen sekundär zur Erzeugung der Krankheit mitwirken, sei dahingestellt. Sicher ist, daß Jodzufuhr in genau dosierter Menge die Erkrankungen einschränkt. Krankheitserscheinungen, die nach Entfernung der Schilddrüse auftreten, können durch Verabreichung von Schilddrüsenpräparaten behoben werden. Es kann hier nicht näher auf diese Probleme eingegangen werden, sondern es muß auf die aufschlußreiche Broschüre verwiesen werden: Jod, ein Überblick über seine biologische und pharmakologische Bedeutung, des Komitees für Chilesalpeter, Berlin, die jüngst erschienen ist, sowie auf das zusammenfassende Werk von K. SCHARRER (s. Literatur).

Darstellung. 1. Aus den Mutterlaugen des Chilesalpeters. Aus dieser Quelle stammen 75–80% Jod des Weltbedarfs an Jod. Das Rohmaterial für die Salpeter- und Jodfabrikation ist die „Caliche" und die „Costra", deren Jodgehalt zwischen 0,05 und 0,3% schwankt. Selten wird Caliche mit bis 1% Jod gefunden; gewöhnlich ist der Gehalt 0,15%, während Costra nicht über 0,1%, gewöhnlich nur 0,05% enthält. Die Verarbeitung auf Salpeter (s. Natriumverbindungen), die hier nur gestreift werden kann, geschieht so, daß das Rohmaterial mit heißem Wasser ausgelaugt wird, wobei Sand, Ton, zum Teil auch weniger lösliche Chloride und Sulfate zurückbleiben. Bei Abkühlung der Lösung krystallisiert das Nitrat aus; die Mutterlauge dient zur Extraktion von neuem Gestein. Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis sich die Verarbeitung der Lauge auf Jod lohnt, d. i., wenn ihr Jodatgehalt, als Jod gerechnet, 6–12 *g* je 1 *l* beträgt. Laugen mit 8–9 *g* je 1 *l* werden als reich betrachtet. Der Durchschnitt beträgt 5–6 *g*. Einige Anlagen erzielen nur Laugen mit 3–4 *g* je 1 *l*. Jod wird nur nach Bedarf fabriziert. Solange ein solcher nicht vorliegt, werden die Laugen angesammelt oder gehen auch in die Salpeterfabrik zurück. Aus den Laugen wird das Jod mittels Bisulfits frei gemacht.

An Materialien erfordert die Jodfabrik zunächst Soda. Sie wird an Ort und Stelle gewonnen, u. zw. durch Verbrennen einer Mischung von Salpeter mit Kohle:

$$4\,NaNO_3 + 5\,C = 2\,Na_2CO_3 + 2\,N_2 + 3\,CO_2.$$

Man verbraucht auf 10 Tl. Nitrat 16–20 Tl. Kohle. Die geschmolzene und über Nacht ausgekühlte Masse enthält etwa 75–80% Na_2CO_3 sowie alle Verunreinigungen des Minerals und der Kohle. Sie wird in großen Tanks mit kaltem Wasser ausgelaugt und ergibt eine Sodalösung von etwa 1,12 *D*. Es wird weiter Bisulfitlösung gebraucht. Man stellt sie durch Einleiten von Schwefeldioxyd in

die Sodalösung her. Der Schwefel, aus der Provinz Tacna bezogen, wird verbrannt und das Schwefeldioxyd mittels eines Gebläses in die Lösung eingeleitet. Die D der Lösung ist dann 1,14–1,16. Sie enthält außer Bisulfit auch neutrales Sulfit, ferner Natriumsulfat und andere Verunreinigungen. Sie führt den Namen „licor".

Bei der Einwirkung des „licors" auf die Jodlauge verlaufen 2 Reaktionen nebeneinander: $2\,NaJO_3 + 5\,NaHSO_3 = 3\,NaHSO_4 + 2\,Na_2SO_4 + H_2O + J_2$ und $2\,NaJO_3 + 3\,Na_2SO_3 + 2\,NaHSO_3 = 5\,Na_2SO_4 + H_2O + J_2$. Die erste Reaktion ist bevorzugt, weil der „licor" relativ wenig neutrales Sulfit enthält.

Man bringt die Mutterlauge in Tanks von etwa 25000 *l* Fassungsraum mit überschüssiger Bisulfitlösung zusammen, neutralisiert dann nahezu mit Sodalösung und fügt nun wieder so lange Mutterlauge hinzu, bis alles Jod ausgefällt ist. Die scharfe Beobachtung dieses Punktes ist der schwierigste Teil des ganzen Verfahrens. Ein Überschuß von Bisulfit würde Jod zu Jodwasserstoffsäure, die verlorenginge, reduzieren. Durch häufige Kontrollproben, die man in kleinen Porzellanschalen anstellt, wird die quantitative Ausfällung des Jods festgestellt. Man rührt während des Mischens mit Holzscheiten und komprimierter Luft. Meist fällt das ausgeschiedene Jod zu Boden. Manchmal wird es aber durch anhaftende Gasblasen an die Oberfläche getragen und dann durch einen starken Wasserstrahl zum Sinken gebracht. Nach einigen Stunden kann man die Flüssigkeit dekantieren. Das Jod wird in Kanevasbeuteln gesammelt, einige Male mit kaltem Wasser gewaschen und dann in Handpressen von dem größten Teil des Wassers befreit. Die Kuchen enthalten 75 bis 80% Jod und etwa 5% Salze, der Rest ist Wasser.

Zur Reinigung wird das Jod in eiserne Retorten mit Zementbelag gebracht, deren jede 1000 *kg* Jod und mehr faßt. Sie werden mit direktem Feuer geheizt. Jod und Wasser gehen über und werden in irdenen Vorlagen aufgefangen, die etwa 2 Fuß im Durchmesser und 4 Fuß lang sind. Je 6 solcher Vorlagen sind miteinander vereinigt. Alle Verbindungen werden mit Jute und Lehm gedichtet. Doch ist Sorge getragen, daß das Kondenswasser durch einige Öffnungen ablaufen kann. Die Retorten werden einige Tage geheizt; auch das Abkühlen nimmt mehrere Tage in Anspruch. Das raffinierte Jod ist mindestens 99%ig. Es enthält 0,07% Asche. Man verpackt es in kleine, starke Holzkisten. Sie werden mit frischen Rindshäuten, die Haare nach innen, umspannt. Beim Trocknen ziehen sich die Häute zusammen und umschließen die Kisten so fest, daß kein Jod entweichen kann.

In einer gut geleiteten Fabrik braucht man zur Erzeugung von 1 Tl. Jod etwa 1,6 Tl. Schwefel, 10,70 Tl. Nitrat und 2,35 Tl. Kohle, von dieser $^1/_3$ zum Heizen der Retorten, den Rest zur Erzeugung der Soda. Etwa 6,6 Tl. der Rohsoda werden zur Gewinnung von 1 Tl. raffiniertem Jod gebraucht.

Andere Fällungsverfahren. Man kann das Jod auch mit Natriumthiosulfat und Schwefelsäure ausfällen. Doch macht man von diesem Prozeß nur selten Gebrauch, weil die Reagenzien bezogen werden müssen. Die Ausbeuten sind gut, das Verfahren aber teurer als der Bisulfitprozeß.

Mehrere Fabriken in Chile arbeiten aber mit reinem Schwefeldioxyd, weil über 50% der Kosten der Joderzeugung auf die Sodaherstellung entfallen: $2\,NaJO_3 + 5\,SO_2 + 4\,H_2O = Na_2SO_4 + 4\,H_2SO_4 + J_2$. Das Gas wird direkt in die Mutterlauge eingeleitet. Näheres über diese Fabrikation ist nicht in Erfahrung zu bringen. Insbesondere ist nicht bekannt, wie die bei der Reaktion gebildete freie Schwefelsäure aus der Lösung entfernt wird. Letztere wird nämlich wieder zum Auslaugen von Caliche, was in eisernen Gefäßen erfolgt, verwendet. Ein Vorteil des Verfahrens ist zweifellos, daß eine Verdünnung der Mutterlaugen vermieden wird.

Über das geschilderte Verfahren s. Näheres bei J. B. FAUST, *Ind. engin. Chem.* **18**, 808 [1926], sowie R. HARROW, *Chemische Ind.* **5**, 349 [1882]; W. M. NEWTON, Journ. Chem. Ind. **22**, 469 [1903]; *Chem. Ztrlbl.* **1903**, II, 158; A. H. ROGERS und H. R. VAN WAGENEN, Bull. Amer. Inst. Mining Engineers **1918**, 505.

Schließlich sei erwähnt, daß man früher auch das Jodat mit Bisulfit oder Calciumsulfid zu Jodid reduzierte und das Jod mit Kupfervitriol als Kupferjodür ausfällte. Aus diesem gewann man das freie Halogen durch Glühen mit Braunstein oder Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure: $2\,CuJ + 3\,MnO_2 = 2\,CuO + Mn_3O_4 + J_2$ (LOIVE und WEISSFLOG, *Dinglers polytechn. Journ.*, **253**, 48 [1884]; Jahrber. chem. Technol. **1884**, 354). Oder man destillierte das Kupferjodür mit Eisenoxyd und Schwefelsäure: $2\,CuJ + 6\,H_2SO_4 + 2\,Fe_2O_3 = 2\,CuSO_4 + 4\,FeSO_4 + 6\,H_2O + J_2$ (L. BOIRAULT, *D. R. P.* 209501). Es resultiert dann ein Gemisch von Eisen- und Kupfervitriol, das man erneut zur Jodfällung benutzen kann: $2\,NaJ + 2\,CuSO_4 + 2\,FeSO_4 = Na_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2\,CuJ$. Das chilenische Jod enthielt nach ULEX (*Arch. Pharmaz.* **205**, 524 [1874]) 64,2% J, 32,4% Cu, 0,6% H_2O und 2,8% Verunreinigungen. Jedenfalls ist das Verfahren in Chile jetzt nicht mehr anzutreffen. Es wird aber anderorten noch ausgeführt.

Ein anderes, nirgends mehr ausgeführtes und sicher unzweckmäßiges Verfahren s. W. NEWTON, Journ. Chem. Ind. 22, 469 [1903].

2. Darstellung aus Algen. Die Gewinnung des Jods aus Algen erfolgt auch heute noch zumeist nicht nach wissenschaftlichen Methoden, sondern nach recht primitiven und verlustreichen Verfahren wie seit 100 Jahren. Sie hat seit Entdeckung der amerikanischen Jodvorkommen sehr an Bedeutung verloren, zumal die Nebenprodukte der Fabrikation, Soda, Kalisalze, Brom, seit Entwicklung der Sodaindustrie und Ausbeutung der natürlichen Kalivorkommen in Staßfurt, im Elsaß u. s. w. keinen Gewinn mehr abwerfen. Immerhin erzielt die Jodindustrie in der Bretagne jetzt eine 3mal so große Jodausbeute wie in der Anfangszeit, aber nicht durch Verbesserung der Fabrikation, sondern durch sorgfältigere Auswahl

der Algen (P. GLOESS, *Moniteur* [5] 9, II, 193 [1919]). 1921 bestanden in Frankreich noch 6 Fabriken, die sich mit der Verarbeitung der Varechs befaßten.

Die Fabrikation umfaßt *a)* die Herstellung der Asche aus den Algen, *b)* die Auslaugung der Asche, *c)* die Gewinnung des Rohjods, *d)* die Reinigung des Rohjods durch Sublimation.

a) Gewinnung der Asche (in der Bretagne u. a. a. O.). Die durch Abschneiden oder Anschwemmung gewonnenen Algen werden am Strande zum Trocknen ausgebreitet, wobei durch häufige Regenfälle nicht wenig Jodsalze ausgelaugt werden und verlorengehen, und gelangen Juli bis September zur Verarbeitung. Man stellt Gräben von 10–15 *m* Länge, $^1/_2$ *m* breit und tief her, deren Boden und Seitenwände mit Steinplatten ausgelegt werden, füllt sie mit den getrockneten Algen und zündet diese mit Hilfe von etwas Kleinholz an. In dem Maße, wie die Verbrennung fortschreitet, füllt man neues Material auf, bis schließlich die Gräben ganz mit Asche gefüllt sind. Die Verbrennungswärme reicht aus, die Asche teilweise zum Schmelzen zu bringen. 20000 *t* Algen mögen etwa 300 *t* „Asche" liefern. Wenn die Hitze zu hoch ist, geht durch Verflüchtigung Jod und Alkali verloren. Asche aus geschnittenen Algen enthält 10–15 *kg* Jod je 1 *t*, aus angeschwemmten Pflanzen 5–10 *kg*. Sie bildet eine bläulich- oder grünlichgraue Masse, zum Teil geschmolzen, äußerst dicht und fest, zum Teil blasig aufgetrieben. Sie enthält u. a. Sulfide, Polysulfide und Cyanide, die sich bei Luftzutritt zum Teil oxydieren. Diese Tatsache ist wichtig, weil man bei der Verarbeitung von lange gelagerter Asche bei der Zersetzung mit Schwefelsäure (s. u.) weniger Säure braucht als bei Verarbeitung von frisch hergestellter Asche.

Zur Vermeidung der Jodverluste kann man die Verkohlung der Tange auch in Meilern vornehmen (B. WETZIG, *Dinglers polytechn. Journ.* 234, 118 [1879]). In den letzten Jahren scheint man geschlossene Retorten zu bevorzugen.

b) Auslaugung der Tangasche. Sie wird in nußgroße Stücke zerschlagen, wobei man Wert darauf legt, möglichst wenig Staub zu erhalten, und wird nunmehr einer systematischen Auslaugung unterworfen. Hierzu dienen zweckmäßig die SHANKschen Auslaugeapparate, bestehend aus einer Anzahl durch kommunizierende Röhren miteinander verbundener Bottiche, in denen das grob zerschlagene Gut auf Siebböden ruht. Die Zahl der Gefäße ist so bemessen, daß einerseits eine stets genügend gesättigte Lösung erzielt wird, andererseits auch eine völlige Erschöpfung stattfindet. Vielfach sind auch einfache Auslaugegefäße, terrassenförmig aufgestellt, in Gebrauch.

Die durch Absetzenlassen geklärte Lauge hat etwa 26–27° *Bé* und enthält 7–9 *g* Jod in 1 *l*. Sie wird nun zur Anreicherung des Jods konzentriert. Hierzu dienten in Schottland dicke gußeiserne Schalen von etwa $2^1/_2$ *m* Durchmesser und $1^1/_2$ *m* Tiefe. Sie ruhen auf Mauerwerk und werden nur an den Seitenwänden vom Feuer umspült, um einem Zerspringen, das durch Festbrennen von am Boden auskrystallisierenden Salzen eintreten könnte, vorzubeugen. Zur Krystallisation bringt man die Flüssigkeit, sobald sich an ihrer Oberfläche eine Salzhaut gebildet hat, in halbkugelige oder zylinderförmige Gefäße.

Zunächst fällt ein Gemisch von Kalium- und Natriumsulfat aus. Bei weiterem Eindampfen der Lauge gewinnt man Natriumsalze, vorwiegend Kochsalz, verunreinigt durch etwas Natriumsulfat und Soda, die herausgekrückt werden; schließlich erfolgen, wenn die Lauge etwa 33° *Bé* zeigt, Anschüsse von Kaliumchlorid. In Frankreich verwendet man terrassenförmig angeordnete, flache, dünnwandige Pfannen, die durch ein gemeinsames Feuer beheizt werden. Im Verlauf des Eindampfens wird jede Pfanne aus der nächst höher gelegenen wieder aufgefüllt. In der tiefststehenden Schale findet die Krystallisation der Salze statt. Sie werden nach Maßgabe ihrer Bildung mit Sieben ausgeschöpft. Die Krystallisation des leichtest löslichen Kaliumchlorids findet in besonderen Gefäßen statt, die Konzentration seiner Mutterlauge in besonderen Pfannen. Das französische Verfahren beansprucht wesentlich weniger Heizmaterial, aber mehr Zeit als das schottische. Neuerdings wird auch vielfach gespannter Dampf zur Beheizung verwendet. Die erhaltenen Salze werden zum Teil roh anderen Industrien zugeführt, zum Teil einer Raffination durch Umkrystallisieren unterworfen. Man setzt das Eindampfen in französischen Fabriken fort, bis die Lauge etwa 30 *g* Jod in 1 *l* enthält, in manchen Fabriken bis zu einem Gehalt von 40–50 *g* in 1 *l*. In englischen Fabriken treibt man die Konzentrierung noch weiter, bis zu 100 *g* Jod in 1 *l*.

c) Isolierung des Jods. Die letzte Lauge „Jodlauge" enthält außer den Jodverbindungen noch Kaliumcarbonat, Schwefelalkalien, schweflig- und unterschwefligsaure Salze, geringe Mengen von Brom- und Spuren von Cyanverbindungen. Sie wird in geschlossenen Bottichen, die mit einem in den Fabrikschornstein führenden Abzugrohr versehen sind, mit Schwefelsäure (1,7) bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Man braucht etwa 25 *l* Schwefelsäure, wenn die verwandte Asche frisch war, nur 12 *l*, wenn sie bereits lange gelagert hatte und dadurch zum Teil oxydiert war (s. o.). Beim Ansäuern entwickeln sich zunächst CO_2 und H_2S. Aus Alkalipolysulfiden und -thiosulfaten scheidet sich Schwefel ab, desgleichen durch Einwirkung von H_2S auf SO_2. Dieser, ein geschätztes Nebenprodukt, wird von der Oberfläche der Flüssigkeit abgeschöpft. Nach 24h wird diese in England zur Freimachung des Jods mit Braunstein und Schwefelsäure destilliert: $2\,NaJ + 3\,H_2SO_4 + MnO_2 = J_2 + 2\,NaHSO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O$. Der hierzu gebräuchliche Apparat ist ein gußeiserner Kessel mit aufgekittetem, fast halbkugeligem Bleihelm. Der Helm enthält eine mit 3 Öffnungen versehene

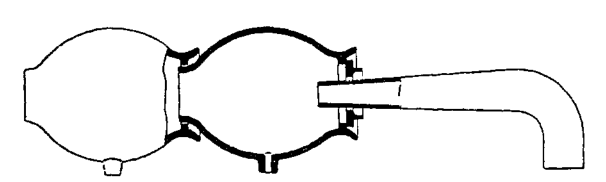


Abb. 83. Sublimationsvorlage (Aludel) der *D. T. S.*

Tonplatte, deren eine zum Einbringen des Materials dient, während in die beiden anderen rechtwinklig gebogene Tonröhren eingekittet sind. An letztere schließen sich flaschenförmige Vorlagen an, die in der aus Abb. 83 ersichtlichen Weise miteinander verbunden sind. Jede Vorlage trägt unten eine kleine Öffnung, durch die man Kondenswasser ablassen kann. Man erhitzt die mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lauge zum schwachen Sieden und trägt den Braunstein portionsweise ein. Nach jeder Zufuhr wartet man, bis die violetten Dämpfe verschwunden sind. Ein Überschuß von Braunstein würde Chlor freimachen, welches das Jod verunreinigen würde.

In Frankreich wird das Jod mit Chlor freigemacht, das man entweder direkt in die Laugen einleitet oder gewöhnlich aus Salzsäure und Natriumchlorat entwickelt. Dieser Prozeß muß sehr sorgfältig überwacht werden, weil bei Mangel an Chlor Alkalijodid unzersetzt bleibt, während ein Überschuß Chlorjod und jodsaure Salze bilden würde. Aber auch bei gut geleiteter Operation verbleiben noch etwa 500 *g* Jod in 1 m^3 Lauge. Das ausgefällte Jod wird nach dem Abtropfen auf porösen Tonplatten getrocknet. Es ist etwa 70%ig, unreiner als das englische Jod, weil es außer Wasser auch Salze einschließt. Redestilliert unter Zusatz von etwas Braunstein oder Bichromat ist es 96–97%ig.

Es sind viele andere Verfahren zum Freimachen des Jods und zu seiner Isolierung vorgeschlagen und angewandt worden. So kann man die Oxydation mit Chlorkalklösung ausführen (W. L. CHANDLER, *A. P.* 1 535 450 [1923]), zweckmäßig, aber teuer, mit Bichromat (LUCHS, *Jahrber. Chem.* **1861**, 131), mit Eisenchlorid (R. WAGNER, *Dinglers polytechn. Journ.* **162**, 77), weniger vorteilhaft mit nitrosen Gasen, die man durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Sulfide und Sulfite der Jodlauge gewinnt (E. MORIDE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **62**, 1002 [1866]; LAVROY, *Dinglers polytechn. Journ.* **192**, 172 [1869]; PELLIEUX und MAZÉ-LAUNAY, *B.* **5**, 988 [1872]). MORIDE extrahiert das Jod mit Benzol oder Petroleum, entzieht es dieser Lösung mit Alkalilauge und macht es aus der *konz.* Lösung mit Salzsäure wieder frei. Die SOC. FRANÇAISE LA NORGINE (*D. R. P.* 184 692) schüttelt das Jod mit Vaselinöl aus, ein Verfahren, das sich die ALOFORMIA, Italien, im *F. P.* 586 583 [1924] in ähnlicher Form hat schützen lassen und unter Verwendung von Petroleum auch ausübt. Es wurde hierbei das Wasser des Salsomaggiore benutzt (*Chemische Ind.* **1929**, 87) und das Jod mit Chlorkalk frei gemacht. P. F. DE GROOT (*Holl. P.* 12536 [1923]) will das freigemachte Jod durch einen Luftstrom aus der Flüssigkeit austreiben und es diesem durch eine adsorbierende Substanz entziehen. Auch die Fällung des Jods mit Kupfervitriol und Schwefeldioxyd als Kupferjodür ist in Gebrauch (TH. SCHMIDT, *Chem. News* **37**, 56 [1878]; s. auch CH. B. GIRON, J. CH. Z. COUGNY und A. LEFÈVRE, *F. P.* 538 881 [1921]). G. VIENNE (*F. P.* 535 998 [1921]) will die Algenasche mit Eisenoxyd und Natriumbisulfat erhitzen, um das Jod überzusublimieren; sicherlich wenig zweckmäßig.

Größere Beachtung verdient aber ein Verfahren von A. HOLLARD (*F. P.* 581 677 [1925 und *Zus. P.* 28533 [1923]). Er säuert die Jodlauge schwach mit Schwefelsäure an, kocht Schwefeldioxyd weg, filtriert den Schwefel ab und oxydiert nach dem Abkühlen mit Hypochloritlösung. Der Lösung entzieht er das Jod vollständig durch Schütteln mit Holzkohle bei etwa 70°. Es macht nichts aus, wenn ein Teil des Jods als Jodsäure vorliegt, weil die Kohle das Gleichgewicht von Jod und Jodsäure dauernd stört, bis alle Jodsäure zersetzt ist. Die Lösung wird also quantitativ von Jod befreit, während bei den besprochenen Verfahren stets eine gewisse Menge Jod gelöst bleibt. Das Verfahren ist ungleich besser als die üblichen, weil die Kohle auch den verdünntesten Jodlösungen (vgl. S. 277) das Halogen entzieht. Man glüht dann nach HOLLARD die Jodkohle mit Soda und erhält so Natriumjodid, das man leicht in üblicher Weise in Jod überführen kann. Man kann die Jodkohle vom Halogen durch Erhitzen im Luft- oder Kohlendioxydstrom befreien (s. die v. FABERschen Patente, S. 277), durch Behandlung mit Alkalisulfitlösung (BOUW-MAATSCHAPPIJ ARINA, Niederländisch-Indien, *F. P.* 604 889 [1925]), durch Behandlung mit Wasser und Eisenpulver (als Eisenjodür) (SCHERING und F. HARTWICH, *D. R. P.* 375 656 [1922]).

Vorteilhaft ist ferner die elektrolytische Abscheidung des Jods, weil sein Abscheidungspotential um etwa 0,8 *V* unter dem des immer im Elektrolyten vorhandenen Chlors liegt und weil infolge des niedrigen Potentials die Stromverluste durch Sauerstoffentbindung bzw. Jodatbildung ausbleiben. Die Jodidlösung wird Anodenflüssigkeit. Die Kathodenflüssigkeit, von ersterer durch ein Diaphragma getrennt, ist Kalilauge. Die Anode besteht aus Kohle oder Platin, die Kathode aus Eisen. Die Jodidlösung erhält einen Zusatz von Schwefelsäure. Das Jod scheidet sich an der Anode ab (PARKER und ROBINSON, *E. P.* 11479 [1888]; *Jahrber. Chem.* **1890**, 2676; s. auch C. LUCKOW, *Ztschr. analyt. Chem.* **19**, 1 [1880]; B. RINCK, *D. R. P.* 182 298). Neuerdings verbindet A. HOLLARD (*F. P.* 631 634 [1926]; s. auch L. PISSARSHEWSKI und S. TELMYI, *Chem. Ztrlbl.* **1926**, II, 809), die elektrolytische mit der chemischen Darstellung. Er elektrolysiert die Lauge so lange, bis 1/6 des Jods zu Jodat oxydiert ist, wobei zuvor die Sulfide und Sulfite zu Sulfaten oxydiert werden. Die Elektroden bestehen aus imprägniertem Graphit oder aus Magnetit oder Silicium. Nach der Oxydation der Sulfide u. s. w. gibt man etwas Chromat (6 *g* pro 1 *l*) zur Flüssigkeit. Es entsteht dann auf der Kathode ein Belag von Chromoxyd, der den Wasserstoff an der Kathode bindet. Nach beendeter Oxydation wird die Flüssigkeit in einem anderen Bottich mit Schwefelsäure versetzt, worauf Jodid und Jodat sich zu Jod umsetzen. Pro 1 *kg* gefälltes Jod braucht man 1 *kWh*.

Die in großen Zügen geschilderte Verarbeitung der Algen ist in mehrfacher Beziehung unpraktisch. Die Gewinnung der Algen und ihre Veraschung ist zu primitiv und bringt große Jodverluste mit sich. Die Fabrikation der Kalisalze, ganz unlohnend, ist eigentlich nur ein Mittel zu dem Zweck, die Jodlösung anzureichern. Die gesamte organische Substanz geht verloren. Man hat sich bemüht, diese Übelstände wenigstens zum Teil zu beseitigen. Schon frühzeitig hat man in den verschiedenen Fabriken die Pflanzen einer Art Gärung unterworfen (s. z. B. PELLIEUX und MAZÉ-LAUNAY, *Dinglers polytechn. Journ.* **230**, 57 [1878]; THIERCELIN, ebenda **234**, 217 [1879]; *Chemische Ind.* **3**, 199 [1880]). Den erhaltenen Saft konzentrierte man in Abdampfpfannen und calcinierte schließlich den Rückstand. Er ist naturgemäß wesentlich jodreicher als die Algenasche. Die Verarbeitung erfolgte wie üblich.

Behandelt man die Algen mit Kalkwasser (LAUREAU, *F. P.* 352 069), so gehen die Jodverbindungen in Lösung, während der größte Teil der organischen Substanz ungelöst bleibt. Diese soll, mit Melasse u. s. w. gemischt, als Viehfutter dienen. Die Lösung, die etwa 0,5–0,6 *kg* Jod in 1 m^3 enthält, wird mit Schwefeldioxyd behandelt und das Jod als Kupferjodür gefällt (vgl. L. E. LAPICQUE und L. A. P. DEVILLERS, *F. P.* 545 113 [1921]).

P. T. FREUNDLER (*F. P.* 552 241 [1921] und *Zus. P.* 27327 [1922]; *E. P.* 187 970 [1922]) erhitzt die Algen mit Calciumbisulfitlösung, um ihnen das Jod zu entziehen, und wiederholt den Prozeß mit derselben Lösung und frischen Algen, um das Jod anzureichern. Es wird dann als Kupferjodür gefällt. Gelöste Kohlenhydrate sollen vergoren werden. Das ungelöste Material wird mit Sodalösung behandelt, um aus der Lauge Alginsäure (Laminariasäure) zu gewinnen.

Durch oxydierende Agenzien will man gleichfalls die Algen von ihrem Jodgehalt befreien (M. P. P. GLOESS, L. P. J. DARRASSE und E. R. DARRASSE, *D. R. P.* 276 721 [1913]; *Ö. P.* 82 546 [1913]; P. GLOESS, *F. P.* 470 943) und wie angegeben verarbeiten. Auch hier ist die Gewinnung von Pektinsubstanzen (Alginsäure) ein wesentlicher Bestandteil des Verfahrens (s. auch A. M. L. LORRE, *F. P.* 575 660 (1923]).

Das HOLLARDsche Verfahren eignet sich auch zur direkten Darstellung von Jod aus Lösungen, die man durch Extraktion der Algen mit angesäuertem Wasser erhalten hat. Das Jod wird der Lösung mit Holzkohle entzogen, das ungelöste Algenmaterial auf Alginsäure verarbeitet.

Weitere, weniger aussichtsreiche Versuche, die organische Substanz der Algen nutzbringend zu verwerten, siehe bei A. L. CHODOROWSKI, *F. P.* 539 995 [1921]; H. VITTENET, *F. P.* 555 146 [1922]; A. J. DE MONTHBY und H. DE MONTHBY, *F. P.* 595 395 [1924]; C. SICOT und P. DAVION, *F. P.* 622 660 [1926]). Bei den Versuchen, die Kohlenhydrate der Algen zu vergären, gewann man aus 100 *kg* getrockneter Algen 400 *g* bis 15 *l* Alkohol, nachdem man die Algen durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bis 3 *Atm.* Druck einer Hydrolyse unterworfen hatte. Die Ausbeute an Alkohol schwankte sehr, so daß an technische Ausbeutung wohl nicht zu denken ist.

Im Weltkriege hat die Nachfrage nach Aceton 1916 zur Gründung der HERCULES POWDER COMP. geführt, die an der Bucht von Potash, nahe bei San Diego, eine Fabrik errichtete, um die an der pazifischen Küste gesammelten Algen zu verarbeiten. Die Fabrik beschäftigte etwa 1000 Mann und verarbeitete monatlich etwa 24 000 *t* Algen, d. i. $^3/_4$ des gesammelten Materials. Die Algen wurden in großen Tanks (150 Stück, Durchmesser 25 Fuß, Inhalt 50 000 Gallonen) unter Zusatz von Calciumcarbonat bei 90° F vergoren, ein Prozeß, der 10–14 Tage und mehr in Anspruch nahm. Hierbei entstehen Calciumsalze der Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Man dampfte die Flüssigkeit in KESTNER-Apparaten ein, wobei zunächst Calciumsalze der höheren Fettsäuren, dann Calciumacetat und schließlich jodidhaltiges Kaliumchlorid auskrystallisierten. Das Gemisch von Calciumacetat und Kaliumchlorid wurde erhitzt, um Aceton und aus dem Rückstand Jod und reines Kaliumchlorid zu gewinnen. Die Salze der höheren Fettsäuren führte man in Fettsäureester, die statt Amylacetat als Lösungsmittel Verwendung fanden. Die Algenrückstände wurden mit Sodalösung behandelt und aus der Lösung die Alginsäure (Algin) ausgefällt. Sie ist Ersatz für Gummi arabicum und Gelatine, Appreturmittel im Zeugdruck u. s. w. Das Verfahren ist wohl nur während des Krieges rentabel gewesen (C. A. HIGGINS, *Journ. Ind. engin. Chem.* **10**, 832 [1918]; *Chem. metallurg. Engin.* **18**, 576 [1918]; SOC. DARRASSE FRÈRES & L. DUPONT, Frankreich, *F. P.* 520 456 [1918]; *A. P.* 1 371 611 [1921], II, 1071).

Schließlich wurden die Algen auch in Schottland nach dem Trocknen und Pressen der trockenen Destillation unterworfen. Außer Jod und Kalisalzen erhält man bei diesem Prozeß flüssige und gasförmige Brennstoffe (E. C. C. STANDFORD, Pharmaz. Journ. Trans. [2] 3, 495 [1862]; *Dinglers polytechn. Journ.* **173**, 239; *Jahrber. Chem.* **1862**, 661; P. GLOESS, *F. P.* 643 534 [1927]).

Über die geschilderte Jodindustrie s. G. VIÉ, *Ind. chimique* 8, 316 [1921]; **9**, 58 [1922]; M. DESCHIENS, Rev. Prod. Chim. **29**, 289 [1926]; *Chim. et Ind.* **15**, 675 (1926); A. HOLLARD, *Rev. gén. Sciences pur appl.* **37**, 674 [1926].

d) Reinigung des Rohjods. Das durch Destillation gewonnene Jod wird direkt in den Handel gebracht, das durch Fällung erhaltene muß gleich dem chilenischen Jod durch Sublimation gereinigt werden (vgl. S. 280). Französisches Rohjod enthält 75–90% Jod, 0,5–0,9% Chlor als Chlorjod, etwa 1% Salze, 10–20% Wasser und ev. auch Jodcyan. Zur Sublimation dienen gußeiserne Kessel mit Bleideckel, an die sich eine Reihe von Steingutvorlagen anschließt, oder meist zylindrische Gefäße aus Steingut, die einen aufgeschliffenen platten Deckel tragen. Durchmesser 30–45 *cm*. Die Sublimationsgefäße werden in Sandbädern langsam erwärmt, die Schalen z. B. 18h auf 110°. Jede Schale faßt 4–6 *kg* Rohjod. Das sublimierte Jod setzt sich an Deckel und Wandungen ab und wird nach dem Abkühlen abgestrichen. Es sind auch Sublimiergefäße in Gebrauch, deren Deckel durch Wasser gekühlt werden kann (Abb. 84). Jodcyan kann durch Sublimation nicht entfernt werden. Über seine Beseitigung durch Umschmelzen unter Kaliumjodid- oder Calciumchlorid-Kaliumjodid-Lösung s. F. MUSSET, *Pharmaz. Zentralhalle* **32**, 230 [1890]; C. MEINEKE, *Chem.-Ztg.* **16**, 1219, 1230 [1892].

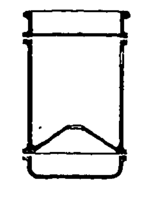


Abb. 84. Sublimiergefäß für Jod der *D. T. S.*

Verwendung. Freies Jod findet als Jodtinktur und Jodsalbe medizinische Verwendung. Seine Wirkung ist lokal, irritierend, wohl auf einer Verbindung mit Eiweißkörpern beruhend. Es ist ein starkes Antisepticum. Innerlich wird es sehr selten verabreicht. Seine Ausscheidung erfolgt als Alkalijodid im Harn. Zur Erhöhung seiner Wirksamkeit verwendet man es häufig in statu nascendi oder bringt es in feinstverteilte oder kolloidale Form, zweckmäßig, indem man es bei

Gegenwart eines Schutzkolloids aus seinen Verbindungen in Freiheit setzt (L. DAVIS [BREWER & CO., INC., Mass.], *A. P.* 1 429 276 [1921]; P. CREUZÉ, G. MOINET und SOC. LES PETITS-FILS DE FRANÇOIS DE WENDEL & CIE, Frankreich, *F. P.* 546 165 [1921]; U. S. INDUSTRIAL ALCOHOL CO. [W. C. MOORE], *A. P.* 1 557 266 [1922]; E. VIEL, *F. P.* 570 304 [1922]; M. BOUVET, Bull. Sciences Pharmacol. **29**, 515, 569 [1922]; W. L. CHANDLER, *F. P.* 627 400 [1926]; *D. R. P.* 458 434 [1926]; 462 091 [1927]; MERCK & CO., New York, *E. P.* 293 504 [1927]; *Austr. P.* 7319 [1927] [W. L. CHANDLER]). Zur bequemen Anwendung verschmilzt man Jod mit anderen Substanzen, wodurch man es in die Form von Stiften und Pastillen bringen kann, z. B. mit Natriumstearinat, Traubenzucker, Menthol u. s. w. (L. REICHERT, *D. R. P.* 345 602 [1916]; E. H. GANE, MCKESSON & ROBBINS, INC., New York, *A. P.* 1 405 999 [1917]; „CHEMIA", UNGARISCHE CHEMISCHE INDUSTRIE AKT.-GES. und Z. V. DALMADY, *D. R. P.* 389 778 [1921]; *Ö. P.* 95 732 [1921]). Lösungen von Jod in Natriumlactat s. H. POHL, *D. R. P.* 388 293 [1924], in Alkalirhodanid s. INDUSTRIE VERWALTUNG AKT.-GES. und H. FRIEDENTHAL, Berlin, *E. P.* 215 016 [1924].

Desinfektion von Häuten und Fellen gegen Milzbrand (sehr wirksam!) s. H. F. SMYTH und E. F. PIKE, Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **18**, 541; *Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 847; Behandlung von Haaren für Filzherstellung (statt der Quecksilbersalze), auch gegen Mottenfraß schützend, s. SOC. PICHARD FRÈRES, Paris, *F. P.* 526 641 [1920].

Bei weitem das meiste Jod wird zur Herstellung von Derivaten gebraucht, besonders Alkalijodiden (s. Jodverbindungen) und einer Fülle organischer Präparate, die in der Medizin Anwendung finden. Am wichtigsten ist das Jodoform. Zahlreiche Verbindungen sollen das Jodoform und die Alkalijodide ersetzen. Ferner dient Jod in geringem Umfange zur Fabrikation von Teerfarbstoffen der Phthaleingruppe (Erythrosin, Rose bengale u. s. w.) und ist ein Bestandteil mancher Farbstoffe der Chinolinreihe (Cyanin), die als Sensibilisatoren gebraucht werden. Alkyljodide (Methyl-, Äthyljodid) (Bd. **I**, 235) werden zu synthetischen Zwecken hergestellt. Geringe Jodmengen wirken bei vielen Prozessen katalytisch beschleunigend (E. KNOEVENAGEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **89**, 30 [1914]), so bei der Darstellung von Dimethylanilin (*Knoll, D. R. P.* 250 236), oder verzögernd, hindern beispielsweise die Oxydation von Aldehyden wie Acrolein, Benzaldehyd (CH. MOUREU und CH. DUFRAISSE, *F. P.* 573 677 [1923]).

Analytisches. **1. Freies Jod.** Prüfung auf Reinheit. Feuchtigkeit erkennt man durch Lösen in Chloroform, welches durch sie getrübt wird. Reines Jod darf bei der Sublimation keinen Rückstand hinterlassen und bei Beginn des Erhitzens kein Sublimat des farblosen, stechend riechenden Jodcyans liefern. Entfärbt man eine wässerige Jodlösung mit schwefliger Säure, versetzt dann mit einer Spur Ferrosulfat, Eisenchlorid und etwas Natronlauge, erwärmt gelinde und übersättigt mit Salzsäure, so zeigt die Bildung von Berlinerblau die Anwesenheit von Jodcyan an. Chlor und Brom erkennt man in der mit Schwefeldioxyd entfärbten Jodlösung, indem man sie mit überschüssigem Ammoniak und Silbernitratlösung versetzt; übersättigt man jetzt das Filtrat vom abgeschiedenen Jodsilber mit Salpetersäure, so wird Chlor- bzw. Bromsilber abgeschieden. Für medizinische Zwecke zu verwendendes Jod darf bei dieser Reaktion nur eine Trübung zeigen. Die Titrierung dieses Jods muß einen Gehalt von mindestens 99% ergeben.

Der qualitative Nachweis geschieht durch Ausschütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, die das Jod mit violetter Farbe aufnehmen, oder durch Stärkelösung, die die bekannte tiefblaue Färbung liefert. Die Empfindlichkeitsgrenze der letzteren Reaktion liegt nach C. MEINEKE (*Chem.-Ztg.* **18**, 157 [1894]) bei etwa 0,3 *mg* in 1 *l*. Für ihr Zustandekommen sind stets J'-Ionen (als HJ oder Jodid) in einer gewissen Konzentration erforderlich. Deshalb muß die als Reagens verwendete Stärke (z. B. als Papier) stets ein Jodid (KJ, ZnJ_2) enthalten. Dementsprechend vermögen alle Stoffe, die J'-Ionen beseitigen, das Auftreten der blauen Färbung zu verhindern oder sie zu zerstören (z. B. Jodsäure, Chlor, Brom).

Quantitative Bestimmung. Man bestimmt Jod durch Titrierung mit Natriumthiosulfat oder arseniger Säure unter Verwendung von Stärke als Indicator. Die letztere Reaktion wird bei Gegenwart von Natriumbicarbonat ausgeführt, die erstere in schwach saurer oder neutraler Lösung.

Methoden zur Gehaltbestimmung von Rohjod s. G. TOPF, *Ztschr. analyt. Chem* **26**, 281 [1887]; MAC CULLOCH, *Chem. News* **57**, 45, 135 [1888]; BOLLEY, *Dinglers polytechn. Journ.* **126**, 39 [1852].

2. Gebundenes Jod. Glüht man die zu prüfende Substanz mit einem Gemisch von Calciumcarbonat, Calciumoxyd und Quecksilberchlorid, so erhält man das charakteristische gelbe, dann rot werdende Sublimat von Quecksilberjodid.

a) Jodid. Quantitativer Nachweis. Jodide geben mit Silbersalzen einen hellgelben Niederschlag von Silberjodid, unlöslich in Säuren, mit Mercurosalzen gelbgrünes Quecksilberjodür, mit Mercurisalzen scharlachrotes Quecksilberjodid, mit Thalliumsalzen Thalliumjodid. Oxydationsmittel machen Jod frei. Mit Soda, Aceton und Natriumhypochlorit bildet sich Jodoform.

Quantitativ bestimmt man Jodion als Silberjodid oder als Palladiumjodür, titrimetrisch mittels Silbernitrats und Rhodanammoniums unter Zusatz von Eisenammoniakalaun als Indicator (J. VOLHARD). Man kann ferner das Jod aus dem Jodid durch Destillation mit Eisenchlorid freimachen, in Kaliumjodidlösung auffangen und titrieren. Oder man macht mit Salzsäure und Kaliumjodat das Jod frei und titriert es, wie angegeben. Sehr bequem läßt sich ferner Jod elektroanalytisch bestimmen.

b) Jodsäure und Jodate. Qualitativer Nachweis. Mit Morphinacetat erhält man eine braune Fällung oder Färbung, die noch 0,1 *mg* in 1 *l* nachzuweisen gestattet (SERULLAS, *Ann. Chim.* [2] **43**, 211 [1830]; **45**, 68 [1830]; A. JORISSEN, *Ztschr. analyt. Chem.* **19**, 353 [1880]). Die Intensität der Reaktion wird durch Ammoniak gesteigert (C. REICHARD, *Chem.-Ztg.* **24**, 644 [1900]). Beim Schütteln mit verdünnter Titanchloridlösung und Chloroform geben Jodate und Perjodate einen weißen Niederschlag, während sich das Chloroform violett färbt (A. MONNIER, *Ann. Chim. analyt. appl.* **20**, 237; *Chem. Ztrlbl.* **1914**, I, 691).

Quantitative Bestimmung. Maßanalytisch, indem man nach der Gleichung: $5\,HJ + HJO_3 = 3\,J_2 + 3\,H_2O$ Jod frei macht, das man titriert; gewichtsanalytisch, indem man mit schwefliger Säure zu Jodid reduziert und dieses als Silberjodid bestimmt, oder indem man die Jodsäure als Silberjodat fällt und letzteres mit Salzsäure in Silberjodid überführt. Unlösliche Jodate verwandelt man durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure in Zinkjodid.

Analytisches s. auch *Lunge-Berl* **1**, 156, 162, 293, 661, 667, 771, 795, 1045, **2**, 338 und besonders ausführlich bei KARRER (s. Literatur).

Wirtschaftliches, Statistik. Chile erzeugt 75–80% des Weltbedarfes an Jod. Es produzierte im Durchschnitt der Jahre 1894–1911 450 *t* Jod jährlich. Eine Übersicht über seine Produktion, verglichen mit der der wichtigsten anderen Länder gibt für die neuere Zeit die folgende Tabelle (*Chemische Ind.* **50**, 187 [1927]). 1926/27 betrug Chiles Produktion 837 *t*, 1927/28 917 *t*, 1928 999 *t* (*Chemische Ind.* **52**, 889, 1294 [1929]).

Weltproduktion an Jod in metrischen *t*.

Jahr	Chile	Großbritannien	Frankreich	Japan	Insgesamt
1916	1381	36	18	151	1586
1917	734	45	31	122	932
1918	907	22	26	119	1074
1919	429	24	65	83	601
1920	385	37	45	75	542
1921	488	32	39	60	619
1922	281	29	30	55	399
1923	462	36	61	59	658
1924	545	47	54	51	739
1925	786	25	55	61	970

Die chilenische Ausfuhr betrug im Jahr 1924 591,4 *t*. Davon erhielten England 401 *t*, Deutschland 116 *t*, Frankreich 39 *t*, Vereinigte Staaten 21 *t*, Italien 14 *t* (*Chemische Ind.* **49**, 376 [1926]). Weitere Anhaltspunkte für die Verteilung des chilenischen Jods s. *Chemische Ind.* **52**, 889 [1929].

Den Jodverkauf in Chile regelt die VEREINIGUNG CHILENISCHER JODPRODUZENTEN (COMBINACION CHILEÑA; ASSOCIACION PRODUCTORES DE YODO DE CHILE). Die Gesellschaft hat sich mit den schottischen, französischen u. s. w. Produzenten zu einer Combinacion Internacional zusammengeschlossen. In dieser sind Japan und Java nicht vertreten, weil sie einen großen Teil – etwa die Hälfte – ihrer Produktion im eigenen Lande verbrauchen. Die chilenische Combinacion sieht z. Z. scharf auf Einschränkung der Produktion, so daß der Weltbedarf gerade ausreichend gedeckt wird und die Preise nicht gedrückt werden. Doch sei dazu bemerkt, daß der Konsum gegenwärtig durch ein Sinken des Jodpreises, der in den Jahren 1926–1928 etwa 3,80 $ pro lb. betrug, nicht erheblich gefördert werden kann. Denn der Jodgehalt medizinischer Präparate ist vielfach so gering, daß er vom Jodpreis nicht erheblich beeinflußt wird. Doch hat die chilenische Combinacion beträchtliche Summen für die Auffindung neuer Verwendungsmöglichkeiten für Jod ausgesetzt (27 000 £). Zur Zeit wird nur ein Bruchteil des im Rohmaterial vorhandenen Jods in Chile ausgenutzt. Die Angaben über seine Höhe schwanken beträchtlich, von 2–10–20%. Nur ein kleiner Teil der Salpetererzeuger stellt Jod her (*Chemische Ind.* **50**, 187, 1019, 1111 [1927]; **51**, 1002 [1928]; **52**, 184, 592, 1155 [1929]).

Japan. Die Angaben über die Produktion von Jod aus Tangasche schwanken beträchtlich. Der Tang wird besonders in Hokkaido, in der Nähe von Yokohama und in den Provinzen Chiba und Kanagawa gesammelt. 25 000 lbs. Tang geben 100 lbs. Jod, neben 3300 lbs. Kaliumchlorid und 2000 lbs. Natriumchlorid. Die Produktion betrug 1909 76 773 lbs., die Ausfuhr 17 957 lbs. im Werte von 82 960 Yen. 1928 betrug die Produktion 230 000 lbs., von denen 100 000 lbs. im Inland verbraucht, 130 000 lbs. ausgeführt wurden, davon 56 000 lbs. nach Rußland. 1924 wurden 7067 lbs. Kaliumjodid im Werte von 53 000 Yen ausgeführt, 1925 24 428 lbs. Kaliumjodid = 93 407 Yen (*Chemische Ind.* **48**, 623 [1925]; **49**, 1092 [1926]; **52**, 1003, 1407 [1929]). Siehe auch obige Tabelle.

Großbritannien s. die Tabelle.

Frankreich. 1924 hat die Jodindustrie der Bretagne 200 000 *t* Algen verarbeitet und 72 *t* Jod erzeugt, 1925 etwa 120 000 *t*, welche 60 *t* Jod lieferten (DESCHIENS, *Chim. et Ind.* **15**, 675 [1926]; *Chemische Ind.* **49**, 650 [1926]). Siehe auch die Tabelle.

Niederländisch-Indien (Java). Hier wird Jod aus natürlichen Quellen, besonders in der Residentschaft Sourabaya gewonnen und meist als Kupferjodür abgeschieden. Die Quellen werden

in verschiedener Tiefe, 40—250 *cm* tief, erbohrt. Ihr Jodgehalt beträgt zum Teil 0,09—0,12 *g* in 1 *l*. Ausgeführt wurden 1923 19 322 *kg* Jod, 921 *kg* Kaliumjodid, 31 584 *kg* Kupferjodür, 3224 *kg* andere Jodpräparate. 1925 betrug die Produktion an Jod 60 000 *kg* (*Chemische Ind.* 48, 109 [1925]; 49, 908 [1926]).

Sowjet-Rußland. Das Land macht große Anstrengungen, eine heimische Jodindustrie zu gründen. Die Jodproduktion der „WESTMEER-JODGESELLSCHAFT" betrug 1923 50 *kg*, 1928 405 *kg*. Nach Angaben der Gesellschaft betrug der durchschnittliche Jodgehalt der Tangasche 2,5‰, wovon 20% ausgenutzt wurden. Man will die Erzeugung in den nächsten Jahren erheblich steigern und beabsichtigt auch, die Abwässer des im Bakurevier geförderten Erdöls, die einen geringen Jodgehalt aufweisen, zu verarbeiten (*Chemische Ind.* 48, 142 (1925]; 50, 361 [1927]; 52, 276, 1347 [1929]).

Italien. Über Versuche, eine Jodindustrie zu gründen, s. *Chemische Ind.* 52, 87 [1929], sowie S. 282.

Deutschland ist einer der größten Jodkonsumenten. Seine Einfuhr an Jod betrug:

	1913	1922	1923
	258	153	164 *t*
davon aus Chile	210	135	156 *t*

(*Chemische Ind.* 48, 109 [1925]).

Literatur. E. ABEL und F. HALLA im Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von R. ABEGG und FR. AUERBACH, Leipzig 1913. Bd. 4, Abt. 2, S. 340. — H. DITZ in GMELIN-KRAUTs Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von FR. PETERS, Heidelberg 1909. Bd. 1, Abt. 2, S. 285. — TH. V. FELLENBERG, Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods. München 1926. — W. GAUS und R. GRIESSBACH, Jodfrage und Landwirtschaft. Ztschr. für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde. Teil A, Bd. 13, H. 6 [1929]. — GMELINs Handbuch der anorganischen Chemie, bearbeitet von R. J. MEYER. Element Natrium. Berlin 1928. — HAMBURGER JOD-KOMITEE, Berlin. Jod in der Tierzucht und Tierhaltung. — IMPERIAL INSTITUTE. Mineral industry of the british empire and foreign countries: Jodine. London 1928. — KOMITEE FÜR CHILESALPETER, Berlin. Jod. Ein Überblick über seine biologische und pharmakologische Bedeutung. — F. MEINECK, Über das Vorkommen von Jod in der Natur. Berlin 1929. — K. SCHARRER, Chemie und Biochemie des Jods. Stuttgart 1928. — M. SCHLÖTTER, Die elektrolytische Gewinnung von Brom und Jod. Halle 1907. *G. Cohn.*

Jodalkyle s. Alkylieren, Bd. I, 235.

Jodcalciumdiuretin (*Knoll*) ist 0,5 *g* Calciumdiuretin (Theobromincalcium-Calciumsalicylat) mit 0,1 *g* Jodkalium, bei Hypertonie, Angina pectoris, Asthma. *Dohrn.*

Joddiuretal (*Knoll*) besteht aus Theobromin 0,5 *g*, Kaliumjodid 0,2 *g* und Natriumbicarbonat 0,1 *g*. Anwendung bei Asthma, Hypertonie, Angina pectoris. *Dohrn.*

Jodfortan (A. JAFFÉ, Berlin), Jodcalcium-Harnstoff-Verbindung, farblose, durchsichtige Krystalle, leicht in Wasser löslich, *Schmelzp.* 167⁰. Anwendung als Jodkaliumersatz. *Dohrn.*

Jodgorgon (PROMONTA, Hamburg) ist 3,5-Dijodtyrosin, Jodgorgosäure. Anwendung an Stelle der Schilddrüsenmedikation. Tabletten zu 0,5 *g* und Ampullen zu 0,2 cm^3. *Dohrn.*

$$HO-C_6H_2J_2-CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$$

Jodipin (*Merck*), Jodadditionsprodukt an die Fettsäure im Sesamöl, wird hergestellt nach *D. R. P.* 96495 durch Jodieren von Sesamöl mit Hilfe von Chlorjod, wobei ein chlorhaltiges Produkt resultiert, nach *D. R. P.* 135 835 durch Behandlung des Öls mit gasförmigem Jodwasserstoff. Im Handel 10%iges und 25%iges Jodipin, d. h. chemisch gebundenes Jod. Anwendung an Stelle von Jodalkalien, ferner zur Lungendiagnostik. *Dohrn.*

Jodisan (*I. G.*), Hexamethyldiaminoisopropanoldijodid, $OH\cdot CH[CH_2\cdot N(CH_3)_3J]_2$, wird nach *D. R. P.* 462 843 hergestellt, indem Dijod-i-propylalkohol mit Trialkylaminen oder α,γ-Bisdialkylamino-β-oxypropane mit Alkyljodiden behandelt werden oder die Dichloride bzw. Dibromide der Propane in die Dijodide übergeführt werden. Anwendung als wasserlösliches Jodpräparat von etwa 60% Jod. *Dohrn.*

Jodival (*Knoll*), α-Jodisovalerylharnstoff, wird nach *D. R. P.* 197 648 hergestellt, indem α-Bromisovalerylharnstoff (Bromural) in alkoholischer Lösung mit Jodkalium erwärmt wird. Weißes Krystallpulver von bitter-aromatischem Geschmack, beginnt

bei 170° zu sintern, schmilzt bei 180°, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Lauge. Anwendung an Stelle von Jodkalium. Tabletten zu 0,3 *g*. *Dohrn.*

Jodoform, Trijodmethan, CHJ_3, wurde von SERULLAS (*Ann. Chim.* [2] **22**, 172 [1822]; **25**, 311 [1824]) entdeckt. DUMAS ermittelte seine Zusammensetzung, und BOUCHARDAT und V. MOSETIG-MOORHOF führten es in die Wundheilkunde ein. Es bildet gelbe, hexagonale Krystallplättchen oder größere, säulen- und tafelförmige Prismen vom *Schmelzp.* 120°, die sich durch einen intensiven, anhaftenden, safranähnlichen Geruch auszeichnen. D^{17} 4,008. Die Verbindung ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, verdampft aber auch schon bei Zimmertemperatur langsam. In Wasser nur spurenweise löslich (in 100 *g* 0,01 *g*), wird sie von 67 Tl. 90,5 %igem Alkohol bei 17–18° und von 9–10 Tl. bei Siedehitze aufgenommen, ferner von 4–5 Tl. kaltem Äther. Sie löst sich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, ätherischen und fetten Ölen. Glycerin (29,24° *Bé*) löst bei 15° 0,123 %. Sowohl im festen Zustande wie auch namentlich in Lösung wird Jodoform durch gleichzeitige Einwirkung von Licht und Luft allmählich zersetzt.

Jodoform bildet sich, wenn Jod und Alkali mit organischen Verbindungen, welche die Gruppierung $CH_3 \cdot CO \cdot C -$ oder $CH_3 \cdot CH(OH) -$ u. s. w. enthalten, zusammenkommen (A. LIEBENsche Reaktion, *A.* Spl. **7**, 218, 327 [1870]), so mit Alkohol, Aldehyd, Aceton, Isopropylalkohol, Milchsäure, aber nicht mit Methylalkohol, Äther, Essigsäure u. s. w. Diese Reaktion gestattet z. B. den Nachweis von Alkohol in einer Verdünnung von 1 : 2000, seine Unterscheidung von Methylalkohol und dient zur quantitativen Bestimmung des Acetons in rohem Holzgeist. Sie verläuft mit Alkohol nach der Gleichung:

$$C_2H_6O + 8J + 6KOH = CHJ_3 + 5KJ + 5H_2O + HCO_2K.$$

Zur Darstellung von Jodoform im kleinen erwärmt man mäßig verdünnten Alkohol mit Soda oder Pottasche und gepulvertem Jod bis zur Entfärbung auf etwa 70° und macht dann mit Hilfe eines Oxydationsmittels (Chlor oder Kaliumbichromat) das Halogen aus dem gleichzeitig entstandenen Alkalijodid frei, um es erneut zur Jodoformbildung auszunutzen (R. ROTHER, *Jahrber. Chem.* **1874**, 317). Die Ausbeute beträgt im günstigsten Fall 50% des angewandten Jods. Sie wird wesentlich besser, wenn man den Alkohol durch Aceton, das Jod durch Kaliumjodid ersetzt und es aus letzterem während der Operation mit Natriumhypochlorit in Freiheit setzt (H. SUILLOT und H. RAYNAUD, *Bull. Soc. chim. France* [3] **1**, 4 [1889]):

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 3KJ + 3NaOCl = CHJ_3 + CH_3 \cdot CO_2Na + 2NaOH + 3KCl.$$

Zweifellos tritt bei diesem Prozeß Trijodaceton als Zwischenprodukt auf, das erst durch das Alkali in Jodoform und Alkaliacetat zerlegt wird.

Im großen wird Jodoform jetzt ausschließlich elektrolytisch gewonnen (*Schering, D. R. P.* 29771; *E. P.* 8148 [1884]; K. ELBS und A. HERZ, *Ztschr. Elektrochem.* **4**, 113 [1897]; F. FÖRSTER und W. MEWES, *Journ. prakt. Chem.* [2] **56**, 354 [1897]). Man elektrolysiert z. B. eine Lösung von 50 *kg* Kaliumjodid in 300 *kg* Wasser und 30 *kg* 96 %igem Alkohol unter Zusatz von Soda. Die Anodenflüssigkeit muß durch Einleiten von CO_2 auf einer gewissen geringen Alkalität erhalten werden; die Temperatur soll 70° sein. Auch hier soll Aceton als Ausgangsmaterial dem Alkohol vorzuziehen sein, was fraglich erscheint (H. ABBOTT, *Journ. physical Chem.* **7**, 84; *Chem. Ztrlbl.* **1903**, I, 918; J. E. TEEPLE, *Journ. Amer. chem. Soc.* **26**, 170 [1904]).

Als Anodenflüssigkeit dient dann eine Lösung von 10 Tl. Kaliumjodid, 6 Tl. Natriumcarbonat, 100 Tl. Wasser und 5,5 *Vol.-Tl.* Aceton, das allmählich zugesetzt wird. Die Stromdichte soll nicht mehr als 1,35 A auf 1 m^2, die Spannung nur 2,2 *V*, die Temperatur 75° betragen. Die beste Ausbeute, auf Aceton berechnet, beträgt 46,9%.

Ein sehr gutes und bewährtes Fabrikationsverfahren beruht auf der Kombination von chemischer und elektrolytischer Darstellung. Bei ersterer wird durch Umsetzung von Jod mit Alkohol bei Gegenwart von Pottasche Jodoform erhalten. Als Nebenprodukt entsteht außer Kaliumformiat Kaliumjodid, das nunmehr unter Zusatz von Sprit elektrolysiert wird und eine weitere Menge Jodoform liefert (*Chem.-Ztg.* **49**, 18 [1925]). Der Betrieb wird, wie folgt, in Gang gebracht und unterhalten.

Als Zersetzungsgefäße dienen Tonzylinder mit abgeschliffenem Rande, mit Schieferplatten bedeckt. Diese Platten enthalten 5 Schlitze für die Anoden und Kathoden. Durch den 2. und 4. Schlitz werden Kohleplatten, 650 *mm* lang, 270 *mm* breit, 20 *mm* stark, geführt, durch den 1., 3. und 5. Schlitz Kupferplatten, 450 *mm* lang, 280 *mm* breit, 2 *mm* stark. 3 weitere Öffnungen in dem Schieferdeckel dienen zur Aufnahme einer langen Probierröhre und eines Thermometers sowie zum Einleiten des Kohlendioxyds. Dieses wird einer Zentralleitung entnommen. Abzweigungen führen zu den einzelnen

Töpfen. Je 10 Töpfe stehen in einem eisernen Kasten, der durch kaltes oder erwärmtes Wasser die Batterie auf richtiger Temperatur hält. Die Stromstärke soll, wenn alle Töpfe gefüllt sind, 120 *Amp.*, die Spannung etwa 3 *V* betragen. Sinkt sie unter 2 *V* oder steigt sie über 4 *V*, so müssen die Elektroden nachgesehen und ev. ausgewechselt werden.

Neuansatz einer Batterie. Bei einer Produktion von 50 *kg* Jodoform pro Tag arbeitet man mit 20 Töpfen, von denen in je 12h je 2 ausgeschaltet werden. Alle Töpfe werden auf einmal gefüllt. Beim ersten Ansatz ist die Füllung verschieden. Sie beträgt für Topf 1 und 2 9 *kg*, für Topf 3 und 4 12 *kg*, Topf 5 und 6 15 *kg*, Topf 7 und 8 18 *kg*, Topf 9 und 10 21 *kg*, Topf 11 und 12 24 *kg*, Topf 13 und 14 27 *kg*, Topf 15 und 16 30 *kg*, Topf 17, 18, 19 und 20 33 *kg* Rohjodkalium. Diese 33 *kg* entsprechen 22 *kg* reinem *KJ*. Die Spritmenge beträgt 15 *kg* (96%ig), die Wassermenge 90 *kg* für jeden Topf. Sobald die Batterie kontinuierlich arbeitet, erhält jeder Topf die zuletzt angegebenen Jodkaliummengen.

In den ersten 6h wird nur mit 75 *Amp.* gearbeitet, bis der Inhalt der Töpfe, der zunächst durch ausgeschiedenes Jod braun gefärbt wurde, hell geworden ist. Dabei wird die Temperatur auf 30° gehalten. Sobald die Aufhellung eingetreten ist, geht man auf 120 *Amp.* und leitet Kohlendioxyd ein. Nach 12h werden Topf 1 und 2 ausgeschaltet und mit 33 *kg* Rohjodkalium aufgefüllt. Nach weiteren 12h werden Topf 3 und 4 ausgeschaltet, 1 und 2 eingeschaltet. In 5×24h haben also alle Töpfe die gleiche Füllung. Die Temperatur soll 45–48° nicht übersteigen. Im Winter ist also Erwärmung, im heißen Sommer Kühlung erforderlich. 4 in 24h ausgeschaltete Töpfe werden dann verarbeitet. Das Jodoform wird mit einer Zinnrohrleitung auf kupferne Saugfilter gebracht, mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 30–35° auf Holzhorden getrocknet. Zum Mahlen des Produkts dienen Porzellankugelmühlen, zum Sieben Plansichtmaschinen mit 3 Siebeinlagen zu 20, 40 und 100 Maschenweite. Man erhält so 3 Handelssorten: kryst., farinosum und pulvis.

Die Mutterlauge enthält etwa 30% Jodkalium und noch Alkohol. Sie wird zum nochmaligen Lösen von Jodkalium – auf je 100 *l* Lauge 24 *kg* Rohjodkalium und 10 *kg* Sprit – verwendet und erneut elektrolysiert. Dann wird die neue Mutterlauge auf Jodkalium verarbeitet.

Darstellung von Jodoform auf chemischem Wege und von Jodkalium. Die Produktion von 50 *kg* Jodoform pro Tag bedingt die tägliche Zufuhr von 50 *kg* Rohjod, das wie folgt verarbeitet wird. In einem hochstehenden Tongefäß mit Siebboden und Flügelrührer aus Ton löst man 50 *kg* Jod mit 60 *kg* Rohjodkalium in 60—70 *kg* Wasser. Das Lösegefäß hat am Boden einen Stutzen mit eingeschliffenem Hahn, aus dem die Lösung in dünnem Strahl in ein Tonfilter mit poröser Sandsteinplatte fließt. Unter dem Filter stehen 2 miteinander seitlich verbundene gleichdimensionierte Tonzylinder, in denen sich die Lösung gleichmäßig verteilt. Unterhalb dieser Zylinder stehen in Holzkübeln, die als Wasserbad dienen, 2 Tontöpfe von 500 *l* Inhalt mit Rührwerk. Sie werden mit je 350 *l* der erwähnten Mutterlauge, 100 *kg* Rohjodkalium und 10 *kg* 96%igem Sprit – ev. einem entsprechendem Quantum verdünnten Sprits – beschickt und auf 55–60° erwärmt. In die Töpfe läßt man dann den Inhalt eines Jodlösetopfes aus den darüberstehenden Tonzylindern einfließen. Je Topf entstehen 6 *kg* Jodoform, also 12 *kg* pro Tag. Gleichzeitig bilden sich bei der Elektrolyse in 4 täglich zur Verarbeitung gelangenden Zylindern 4×9,5 *kg* = 38 *kg* Jodoform, im ganzen also 50 *kg* pro Tag.

Die Lauge von dem chemisch gewonnenen Jodoform kommt in eine Spiritusblase von etwa $2^1/_2$ m^3 Inhalt, in der der Sprit abdestilliert wird, um wieder in den Betrieb zurückzugehen. Die Jodkaliumlösung, welche noch Pottasche und Kaliumformiat enthält, wird in ein Rührwerk mit PERKIN-Heizschlangen gedrückt und zur Krystallisation eingedampft. Die Jodkaliumkrystalle werden nach dem Erkalten abgenutscht und zur Füllung der Tontöpfe benutzt. Die Laugen geben eine zweite Krystallisation, die gleichem Zwecke dient. Die jetzt restierende Mutterlauge wird zur Trockne gebracht und der Rückstand in gußeisernen Kesseln geglüht. Man erhält Pottasche mit 12–20% Jodkalium, die im Betriebe verbraucht wird.

Verwendung. Jodoform, an sich nicht antibakteriell, wird in größtem Umfange in der Wundbehandlung verwendet, um Eiterungen zu verhindern. Es vermindert die Wundsekretion und entzieht so den Bakterien den ihnen günstigen Nährboden. Auch stören seine Zersetzungsprodukte, die durch fermentative Wirkung der Wundsekrete entstehen, die Entwicklung der Bakterien. Innerlich gebraucht, zeigt Jodoform milde Jodwirkung. Die Ausscheidung erfolgt durch den Urin, zum Teil als Alkalijodid. Zur Erhöhung der antiseptischen Kraft kann man dem Jodoform 0,05% Paraformaldehyd zufügen (Ekajodoform).

Manche Individuen zeigen nach Jodoformbehandlung Vergiftungserscheinungen, zum Teil wohl auf Idiosynkrasie beruhend, die sich örtlich in Hauterkrankungen, allgemein besonders in cerebralen Erscheinungen, welche zum Tode führen können, äußern.

Den penetranten Geruch des Jodoforms durch andere Riechstoffe oder durch Umhüllung mit Eiweiß (Jodoformogen) zu verdecken, gelingt nur sehr unvollkommen. *G. Cohn.*

Jodol (*I. G.*), Tetrajodpyrrol. Herstellung nach *D. R. P.* 35130 durch Jodieren von Pyrrol. Hellbraunes, in Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver, geschmacklos bei 89% Jod. Anwendung als Jodoformersatz unter Jodabspaltung, auch in Salbenform (10%) und Tabletten zu 0,25 *g* für innerliche Darreichung. *Dohrn.*

```
J—C———C—J
  ‖    ‖
J—C    C—J
   \NH/
```

Jodomenin (I. A. WÜLFING, Berlin) ist eine Jodwismut-Eiweiß-Verbindung, die nach *D. R. P.* 177109 durch Fällen von Eiweißlösung mit Kaliumwismutjodid und nachfolgendes Erhitzen auf 100—130° hergestellt wird. Orangerotes Pulver, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in verdünntem Alkali. Jodpräparat, wird im Darm gespalten in Wismuteiweiß und Kaliumjodid. Tabletten zu 0,5—1,0*g*. *Dohrn.*

Jodonascin (BRAUN, Melsungen bei Kassel) ist Ersatz für PREGLsche Lösung, enthaltend Chlor-, Jodid-, Jodat-, Natrium- und Sulfationen, spaltet mit schwachen Säuren Jod ab. Anwendung in Lösung intramuskulär und intravenös bei Sepsis. Auch in trockener Form im Handel. *Dohrn.*

Jodostarin (CHEMISCHE WERKE GRENZACH, A. G.), Taririnsäuredijodid, $CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CJ = CJ \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2H$, wird nach *D. R. P.* 261211 durch Einwirkung von Kaliumjodidlösung auf die wässerig-alkalische Lösung der Taririnsäure und Ausfällung mit Säure dargestellt. Geschmacklose Krystalle; *Schmelzp.* 47—48°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Jodgehalt 47,5%, Ersatz von Kaliumjodid, wird vom Darm resorbiert. Tabletten zu 0,25*g*. *Dohrn.*

Jodothyrin (*I. G.*) s. Organpräparate.

Jodotropon, Tabletten mit 0,05*g* an Tropon gebundenem Jod. *Dohrn.*

Jodverbindungen. Hier sollen nur die technisch wichtigeren anorganischen Verbindungen in alphabetischer Reihenfolge abgehandelt werden.

Ammoniumjodid, NH_4J. Weißes, hygroskopisches, aus Würfeln bestehendes Krystallpulver. Sublimierbar. D^{15}_4 2,5168. 100 Tl. Wasser lösen bei 15° 167 Tl. Ammoniumjodid entsteht beim Neutralisieren von Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat oder durch Umsetzung von Kaliumjodid mit Ammoniumsulfat. Sehr bequem stellt man es aus Jod und Ammoniak durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd her: $2\,NH_3 + J_2 + H_2O_2 = 2\,NH_4J + O_2$. Man übergießt z. B. 10 Tl. zerriebenes Jod mit 60 Tl. offizineller Wasserstoffsuperoxydlösung, gibt 30 Tl. Ammoniak zu und ev. noch etwas Superoxyd, bis eine rein gelbe Färbung eingetreten ist. Dann erwärmt man auf dem Wasserbade und dunstet ein (T. C. N. BROEKSMIT, Pharmaz. Weekbl. **54**, 1373 [1917]; E. RUPP, *Apoth. Ztg.* **33**, 460 [1918]). Im großen wird Ammoniumjodid selten gewonnen. Man behandelt Rohjod mit Schwefelammon $[J_2 + (NH_4)_2S = 2\,NH_4J + S]$, filtriert vom Schwefel ab und dampft das Filtrat auf 35° *Bé* ein (F. CHEMNITIUS, *Chem.-Ztg.* **51**, 608 [1927]). Verbindung dient als schnell wirkendes Jodpräparat, namentlich bei Syphilis und Rheumatismus. Sie soll sicherer als Kaliumjodid wirken. Eine geringe Menge verhütet die Oxydation von Acrolein, Benzaldehyd u. s. w. (Ch. MOUREU und Ch. DUFRAISSE, *F. P.* 573677 [1923])

Arsentrijodid, AsJ_3. Glänzendrote, hexagonale Tafeln, in Blättchen sublimierend. *Schmelzp.* 146°; *Kp* etwa 400°, *D* 4,39. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. Zur Darstellung kocht man Jod mit der berechneten Menge Arsenpulver in Äther oder Schwefelkohlenstoff am Rückflußkühler (J. W. RETGERS, *Ztschr. anorgan. Chem.* **3**, 344 [1893]) oder verreibt 10 Tl. Arsen mit 51 Tl. Jod und 200 Tl. Wasser und erwärmt die Mischung kurze Zeit auf dem Wasserbade (R. C. COWLEY und J. P. CATFORT, Pharm. Journ. [4] **21**, 131; *Chem. Ztrlbl.* **1905**, II, 809). Auch durch Sublimation eines Gemisches von 1 Tl. Arsen mit 5,5 Tl. Jod oder durch Einwirkung von 1 Tl. arseniger Säure auf 2,5 Tl. Kaliumjodid in verdünnter Salzsäure kann die Verbindung erhalten werden.

Ein sehr gutes Verfahren, theoretische Ausbeute gebend, besteht im Erhitzen von Arsentrioxyd mit Schwefel und Jod auf 200°: $2\,As_2O_3 + 3\,S + 6\,J_2 = 4\,AsJ_3 + 3\,SO_2$ (G. ODDO und U. GIACHERY, *Gazz. Chim. Ital.* **53**, 56 [1923]). Die Verbindung wird in Salbenform bei Lupus, neuerlich bei Hautkrankheiten, Brustkrebs u. s. w. (meist mit Quecksilberjodid und Kaliumjodid zusammen) verwendet.

Calciumjodid, CaJ_2. Sehr zerfließliche Blättchen. *Schmelzp.* 740°; D^{22}_4 3,956. Bildet ein bei 42° schmelzendes Hexahydrat. 100 Tl. Wasser lösen bei

0°	20°	40°	43°	92°
192	204	228	286	435 Tl. CaJ_2.

Zur Darstellung verdampft man eine Lösung von Kalk in Jodwasserstoffsäure bei Luftabschluß zur Trockne. Oder man verteilt Caciumsulfid in Wasser, rührt Jod ein, solange es noch entfärbt wird, fällt fremde Oxyde mit etwas Kalkmilch aus, filtriert nach einigen Stunden und verdampft zur Trockne. Eine Verbindung von Calciumjodid mit Harnstoff $CaJ_2 + 6\,NH_2 . CO \cdot NH_2 + 2\,H_2O$ (*Schmelzp.* 167,5°) stellt W. SPITZ her (*D. R. P.* 318343 [1916]). Das Diureticum Diufortan (A. JAFFÉ, Berlin) ist Theobromincalcium-Calciumjodid (F. LEBERMANN, *Münch. med. Wchschr.* **75**, 438 [1928]).

Eisenjodür, FeJ_2. Blättrig krystallinische Masse. In dünner Schicht rotbraun, in dicker fast schwarz; D^{25}_4 5,315; schmilzt bei Rotglut. Liefert aus wässeriger Lösung grüne Krystalle mit 4 H_2O, die sehr zerfließlich sind und bei 90—98° zu einer homogenen Flüssigkeit zusammenschmelzen. Die Krystalle werden bei 50° schwarz, beim Abkühlen wieder grün. Das wasserfreie Salz erhält man

durch Erhitzen von 6,6 Tl. reinem Eisen mit 30 Tl. Jod, das wasserhaltige Präparat durch Verreiben von 41 Tl. Jod mit 12 Tl. Eisen und 50 Tl. Wasser und Eindampfen des Filtrates (s. auch G. M. BERINGER, Amer. Journ. Pharm. 85, 196, 198 [1913]; F. CHEMNITIUS, *Chem.-Ztg.* 51, 608, 1003 [1927]). Die 50%ige Lösung ist offizinell. Wird verwendet, wenn man die Wirkung beider Bestandteile hervorrufen will.

Jodmonochlorid, *JCl*, bildet hyazinthrote Säulen oder Tafeln vom *Schmelzp.* 30°. *Kp* 101,5°. D^{16}_{16} 3,2856. Es existiert auch in einer labilen, bei 13,9° schmelzenden Modifikation (W. STORTENBEKER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 7, 152 [1888]). Durch wenig Wasser wird es zu Jodtrichlorid und Jodsäure, durch viel Wasser zu Salzsäure und Jodsäure zerlegt. Darstellung durch Überleiten von Chlor über trockenes Jod bis zu dessen Verflüssigung (W. BORNEMANN, *A.* 189, 183 [1877]). Es wird zur Bestimmung der Jodzahl von Fetten empfohlen (cf. WIJS, *Ztschr. angew. Chem.* 11, 291 [1898]).

Jodtrichlorid, JCl_3, krystallisiert in citronengelben Nadeln, die sich beim Aufbewahren allmählich zu durchsichtigen rhombischen Tafeln umlagern. *Schmelzp.* 25°. D^{15} 3,1107. Verbindung ist sehr flüchtig, hygroskopisch, von durchdringendem Geruch. Darstellung aus den Komponenten s. O. BRENKEN, *B.* 8, 487 [1875]; *Pharmaz. Ztg.* 1887, 692. Oder man gibt 10,56 Tl. Jodsäure (3 *Mol.*) und 5,08 Tl. Jod (1 *Mol.*) langsam in der Kälte zu 46.6 *Vol.*-Tl. Salzsäure (*D* 1,19) (L. B. HOWELL und W. A. NOYES, *Journ. Amer. chem. Soc.* 42, 991 [1920]). Jodtrichlorid wird als Antisepticum – nicht allzu oft – verwendet. Die Lösung 1 : 1000, welche keine unzersetzte Substanz mehr enthält, entspricht an antiseptischer Kraft einer 4%igen Carbollösung oder einer 0,1%igen Sublimatlösung. Sie dient zur Desinfektion der Hände und Instrumente, noch verdünnter zu Einspritzungen bei Gonorrhöe, in der Augenpraxis u. s. w. Als „Itrid" bei Hundestaupe parenteral gebraucht.

Jodsäure, HJO_3, bildet durchsichtige, rhombische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. D^0 4,869. Geht beim Erhitzen in Jodpentoxyd über. Zur Darstellung kocht man Jod mit der 10fachen Menge rauchender Salpetersäure, verdampft zur Trockne und verjagt die anhaftende Salpetersäure durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser (CONNELL, SCHWEIGERS Journ. 62, 493; A. SCOTT und W. ARBUCKLE, *Proceed. Chem. Soc.* 17, 2 [1901]; *Chem. Ztrlbl.* 1901, I, 496).

Sehr gut ist die Darstellung durch Oxydation von Jod mit etwa 24–26%iger Chlorsäure – man braucht etwa 3% Überschuß an letzterer – und Abdampfen der Lösung: $3J_2 + 5HClO_3 + 3H_2O = 6HJO_3 + 5HCl$ (A. B. LAMB, W. C. BRAY und W. J. GELDARD, *Journ. Amer. chem. Soc.* 42, 1636 [1920]; *A. P.* 1 519 381 [1922]). Jodsäure dient in der Analyse als Oxydationsmittel, besonders in der Jodometrie. Sie wird als Adstringens und blutstillendes Mittel empfohlen. Mit *konz.* Schwefelsäure zusammen von körnigem Bimsstein aufgesaugt, oxydiert sie leicht Kohlenoxyd zu Kohlensäure, macht also kohlenoxydhaltige Luft wieder atembar. Das entstandene Jod muß der Luft durch Kohle, Kali, Peroxyde u. s. w. entzogen werden. (H. GUILLEMARD, *D. R. P.* 348 694 [1920]; *F. P.* 510 219 und *Zus. P.* 23054 [1920]; derselbe und A. LÜHRMANN, *Chim. et Ind.* 14, 29 [1925]).

Jodwasserstoff, *HJ*, ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas, das auf üblichem Wege in flüssige und feste Form gebracht werden kann. *Schmelzp.* – 51,0°; $Kp_{730,4}$ – 34,14°; – 36,7° (A. LADENBURG und C. KRÜGEL, *B.* 33, 637 [1900]); D^{-17} 4,569; $D^{-21,9}$ 4,619. 1 *Vol.* Wasser absorbiert bei 10° 425 *Vol.* Gas. Die bei 0° gesättigte Lösung hat das *spez. Gew.* 1,99–2,00. Sie entwickelt schon bei 40° Gas. Bei weiterem Erwärmen steigt die Temperatur auf 126–127°, bei welcher (unter 744 *mm* Druck) dann eine Säure vom *spez. Gew.* 1,7 und 57% *HJ* konstant übergeht. Gehalt und *spez. Gew.* wässeriger Lösungen s. H. TOPSÖE, *B.* 3, 403 [1870]; C. R. A. WRIGHT, *Chem. News* 23, 253 [1871]. Zur Darstellung von gasförmigem *HJ* läßt man zu einem Gemisch von 100 Tl. Jod und 10 Tl. Wasser eine Suspension von 5 Tl. rotem Phosphor und 10 Tl. Wasser langsam zutropfen (s. auch O. RUFF, *B.* 41, 3741 [1908]). Die Säure vom *spez. Gew.* 1,7 erhält man bequem durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Aufschwemmung von Jod in Wasser: $J_2 + H_2S = 2HJ + S$. Zur Darstellung *konz.* Säure leitet man das Gas in die verdünnte Lösung ein (A. BANNOW, *B.* 7, 1498 [1874]). J. A. GUITTON will Jodwasserstoff aus Calciumjodid mittels trockenen Chlorwasserstoffs gewinnen, sicher wenig zweckmäßig (*F. P.* 536 274 [1921]). Einen gleichmäßigen Strom des Gases erhält man durch Kochen von Jod mit Tetrahydronaphthalin (J. BOEDLER, *D. R. P.* 405 376 [1922]). S. ein ähnliches Verfahren: G. B. FRANKFORTER, *A. P.* 1 380 951 [1919].

Jodwasserstoff dient zur Darstellung vieler Jodide und als Reduktionsmittel, besonders in der organischen Synthese. Ein originelles, wohl wenig aussichtsreiches Verfahren zur Verarbeitung kupferhaltiger Erze mittels der Säure schlägt A. A. OSSA (*D. R. P.* 412 166 [1922]; *E. P.* 215 439 [1923]) vor. Verwendung von Jodwasserstoff zur Bestimmung von Methoxylgruppen s. S. ZEISEL, *Monatsh. Chem.* 6, 989 [1885]; 7, 406 [1886].

Kaliumjodat, KJO_3, kleine Würfel aus Wasser, $D^{17,5}_{17,5}$ 3,979. Löst sich bei 0° in 21,11 Tl., bei 100° in 3,10 Tl. Wasser. Zur Darstellung trägt man in halbgeschmolzenes Kaliumjodid 1½ Tl. Kaliumchlorat ein und trennt das entstandene Gemisch von *KCl* und KJO_3 durch fraktionierte Krystallisation, oder man leitet in eine wässerige Suspension von Jod Chlor bis zur Lösung ein, gibt 1 *Mol.-Gew.* Kaliumchlorat zu und erwärmt: $JCl + KClO_3 = KJO_3 + Cl_2$ (L. HENRY, *B.* 3, 893 [1870]). Auch Oxydation von Jod mit Kaliumpermanganat (M. GRÖGER, *Ztschr. angew. Chem.* 7, 13 [1894]) gibt gute Ausbeuten, während für die Darstellung im großen die elektrolytische Oxydation am billigsten und bequemsten ist (E. MÜLLER, *Ztschr. Elektrochem.* 5, 471 [1899]).

Neuerdings sind 2 Verfahren bekannt geworden, bei denen man Sauerstoff zur Oxydation von Jod oder Jodalkalien benutzt. Man leitet Joddämpfe mit Luft zusammen durch Kalilauge, in der Mangandioxyd als Katalysator suspendiert ist. Der größte Teil des Jods geht in Jodat über (H. SCHULZ, *D. R. P.* 328 211 [1915]; s. auch *D. R. P.* 330 941 [1919]). Die *I. G.* (*D. R. P.* 451 656, 453 127, 455 147 [1926]) läßt auf eine Schmelze von 3 Tl. Ätzkali und 1 Tl. Kaliumjodid Sauerstoff unter Druck einwirken, kann die Reaktion aber auch unter abgeänderten Bedingungen in Lösung ausführen.

Kaliumjodid, *KJ*, krystallisiert bei langsamem Erkalten einer mäßig *konz*. Lösung in harten, durchsichtigen Würfeln, aus heißer, *konz*., schwach alkalischer Lösung porzellanartig weiß. Der Geschmack ist scharf salzig, etwas bitterlich. *Schmelzp*. 705° (O. RUFF und W. PLATO, *B*. **36**, 2357 [1903]), 680° (K. HÜTTNER und G. TAMMANN, *Ztschr. anorgan. Chem*. **43**, 215 [1905]); *Kp* 1319° (O. RUFF und S. MUGDAN, *Ztschr. anorgan. allg. Chem*. **117**, 147 [1921]); $D^{24,3}$ 3,043. 100 Tl. Wasser lösen (unter starker Temperaturerniedrigung) bei:

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	118,4°
127,9	136,1	144,2	152,3	160	168	176	184	192	201	209	218	222,6 Tl. Salz.

100 Tl. absoluter Alkohol lösen bei 17° 1,68, bei 20,5° 1,75 Tl. Die wässerige Lösung reagiert neutral. Sie nimmt Jod in reichlicher Menge auf (s. S. 277). Kaliumjodid hält sich an trockener Luft unverändert; an feuchter und bei Lichtzutritt färbt es sich durch Jodabscheidung gelb. Oxydationsmittel machen Jod frei.

Darstellung. Die Gewinnung aus Bariumsulfid und Jod, die sich zu Schwefel und Bariumjodid. umsetzen, das dann mit Kaliumsulfat zerlegt wird (E. SCHERING, *Chemische Ind*. **2**, 2 (1879]), ist verlassen worden. Kupferjodür, oft bei der Jodfabrikation erzeugt, wird gelegentlich auf Kaliumjodid verarbeitet, indem man es mit Kaliumcarbonat zerlegt oder erst mit Schwefelwasserstoff behandelt, um dann die erhaltene Jodwasserstoffsäure mit Kaliumcarbonat abzusättigen (G. LANGBEIN, *B*. **7**, 765 [1874]). Verfahren, welche die Gewinnung von Kaliumjodid direkt aus Tangasche bezwecken (E. ALLARY und J. PELLIEUX, *Bull. Soc. chim. France* [2] **34**, 327 [1880]; E. SONSTADT, *Chem. News* **26**, 183 [1873]), sind nie im großen ausgeführt worden. Fabrikatorisch gewinnt man Kaliumjodid nur nach 2 Verfahren, die im folgenden ausführlicher geschildert werden.

1. Aus Kalilauge und Jod. Durch Wechselwirkung der Komponenten entsteht ein Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat. Durch Glühen mit Kohle wird letzteres reduziert:

$$6\,KOH + 3\,J_2 = 5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2O;\quad KJO_3 + 3\,C = KJ + 3\,CO.$$

Man muß größten Wert auf absolute Reinheit der Kalilauge legen, weil die Trennung des Kaliumjodids von Fremdsalzen schwierig ist. Man trägt etwa 35 Tl. Jod in kleinen Mengen in die siedend heiße Lösung von 15 Tl. Kaliumhydroxyd in 85 Tl. Wasser ein, bis eine schwachbraune Flüssigkeit resultiert, die man mit einer Spur Kalilauge entfärbt, dampft nach Zusatz von reiner Kohle (geglühtem Kienruß oder ausgelaugter Holzkohle) zur Trockne und glüht das rückständige Gemisch in einem eisernen Kessel, in dem man schließlich bis zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten laugt man mit Wasser aus, filtriert und dampft zur Krystallisation ein. Eine geringfügige Verbesserung des Verfahrens s. DEUTSCHE SOLVAY-WERKE, Dernburg, *D. R. P.* 138 008.

2. Aus Eisenjodürjodid. Dieses Verfahren ist das allgemein angewendete. Es liefert ein sehr reines Präparat. Man stellt aus Jod und Eisen eine Jodeisenlauge her, die heiß mit Pottasche gefällt wird. Es scheidet sich schwarzes krystallinisches Eisenoxyduloxyd aus, während Kaliumjodid gelöst bleibt: $3\,Fe_2 + 8\,J_2 = 2\,[FeJ_2 + FeJ_3] = 2\,Fe_3J_8$; $Fe_3J_8 + 4\,K_2CO_3 = Fe_3O_4 + 8\,KJ + 4\,CO_2$ (ANONYMUS, *Chem.-Ztg*. **48**, 622 [1924]; F. CHEMNITIUS, *Chem.-Ztg*. **51**, 608, 1003 [1927]).

a) Herstellung der Jodeisenlauge. Man überschichtet in Tonschalen von 90 *l* Inhalt, die in Holzbottichen stehen, möglichst rostfreie Eisenspäne mit 50 *l* Kondenswasser und trägt im Laufe von 36ʰ 50 *kg* Rohjod in Portionen von etwa 10 *kg* ein. Das Gewichtsverhältnis von Eisen zu Jod ist etwa 1 : 5. Vor jeder Jodzugabe kann man rühren, nach der Jodzugabe nicht, da sonst die plötzliche Temperatursteigerung ein Platzen der Schalen verursachen könnte. Die erhaltene Lösung enthält etwa 25% Jod.

In anderen Fabriken stellt man erst im Laufe eines Tages aus 50 *kg* Jod, 140 *kg* Wasser und etwa 10 *kg* Eisenfeile eine Eisenjodürlösung her. Sie wird in einen „Chlortopf", der in einem verbleiten Holzbottich steht, gebracht und mit einem Einhängetrichter, der etwa 70 *kg* Jod enthält, versehen. Das Jod löst sich freiwillig und schnell, so daß eine Lösung mit etwa 40–45% Jod resultiert. Diese kommt in eine mit groben Eisendrehspänen völlig gefüllte Schale, in der unter starker Selbsterwärmung das freie Jod in Eisenjodür übergeht, was etwa 6ʰ erfordert (die Eisenfüllung der Schale reicht zur Erzeugung von etwa 2000 *kg* Kaliumjodid aus). Die *konz*. Eisenjodürlösung ist etwa 56–60° *Bé* stark, ihr Jodgehalt etwa 40–42%. Sie wird erneut durch einen Fülltrichter mit so viel Jod beschickt, daß auf 200 *kg* Lauge von 40% genau 20 *kg* Jod kommen, eine Füllung also genau 100 *kg* Jod entspricht. Vor der Weiterverarbeitung wird die Flüssigkeit mit 100 *l* Wasser verdünnt.

In neuen Anlagen verwendet man geschlossene Steinzeuggefäße mit Rührwerk aus demselben Material. Haveg-Apparate (S. 131), unempfindlich gegen schroffen Temperaturwechsel, druck- und biegefest, sind zur Herstellung der Jodeisenlauge, die sie nicht angreift, sehr zu empfehlen.

b) Fällung mit Pottasche. Zur Fällung nimmt man technische 98–100%ige Pottasche. Ihr Chlorgehalt soll 0,3% keinesfalls überschreiten. Auf 100 *kg* Jod braucht man etwa 55 *kg* Pottasche. Sie wird in einem geräumigen, mit Dampfmantel versehenen Gußkessel in etwa der 3fachen Menge

Wasser oder in kaliumjodidhaltiger Waschlauge gelöst und zum Sieden erhitzt. Aus einem höherstehenden Gefäß läßt man die Jodlauge zufließen. Die Schnelligkeit des Zuflusses richtet sich nach dem Schäumen, vom Kohlendioxyd herrührend, das anfangs schwach, später stark ist. Schließlich soll ein geringer Überschuß von Pottasche vorhanden sein. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird die Lösung in einen tieferstehenden Kessel abgehebert. Meist bildet sich etwas Jodat, das man am besten mit Bariumsulfid reduziert: $3\,BaS + 4\,KJO_3 = 3\,BaSO_4 + 4\,KJ$. Ein Überschuß von Bariumsulfid wird durch ev. vorliegendes Sulfat ausgefällt. Wenn noch Sulfat vorhanden ist, muß es mit etwas Barytwasser ausgefällt werden. In manchen Fabriken wird das Sulfat auch vor dem Abhebern durch Bariumjodid (aus Barytwasser und Jodeisenlauge gewonnen) beseitigt.

Der Eisenschlamm wird mit destilliertem Wasser angerührt, durch ein Saugfilter geschickt, gründlich nachgewaschen – bis Silbernitrat nur noch eine schwache Trübung gibt – und die Lösung in 2 m^3 fassenden Pfannen mittels Dampfschlangen auf 40° *Bé* eingedampft. Diese Lösung wird bei einem neuen Ansatz mitverarbeitet. Das erwähnte Saugfilter besteht aus einer schmiedeeisernen Siebplatte, die mit ausgebrühter Sackleinwand bespannt ist. Darüber kommt eine Lage kleiner Kieselsteine, dann Sackleinwand, dann eine Lage feiner, gewaschener Sand, schließlich ein Drillichtuch, das mit einem Bleirohrring festgespannt wird. Das Filter hält 1 Jahr lang. Der ausgewaschene Eisenschlamm wird auf Eisenzucker verarbeitet oder durch Glühen bei 800° in Polierrot übergeführt.

c) Krystallisation. Die klar filtrierte Hauptlösung wird in emaillierten Eisenkesseln mit direkter Feuerung oder in gußeisernen, mit Heizschlangen versehenen Schalen auf 64° *Bé* eingedampft. Die Lösung soll stets von Kaliumcarbonat schwach alkalisch reagieren. Es wird empfohlen, ihr eine Abkochung von Leinsamen (500 *g* in 2,5 *l* Wasser für 150 *kg* verbrauchte Pottasche) zuzusetzen, um schönere Krystalle zu erzielen. Doch geschieht dieser Zusatz sicher nicht regelmäßig. Die Krystallisation des Salzes wird verschieden vorgenommen, je nachdem man große Krystalle, kleinere Krystalle oder Pulver erzielen will. Im ersten Falle werden die Schalen in Sägespäne eingebettet und mit einem Trichter aus Zinkblech bedeckt. In jede Schale kommt ein Kranz knieförmig gebogener Tonstäbe, an die sich die Krystalle ansetzen können. Durch den Krystallisierhelm wird die Bildung einer Krystallhaut auf der Oberfläche der Flüssigkeit verhindert. Kleine Krystalle erzielt man, wenn man ohne diesen Helm und ohne Wärmeschutz arbeitet und zeitweilig rührt. Pulver bildet sich bei andauerndem Rühren. Die Mutterlaugen können noch etwa 4mal zur Krystallisation gebracht werden. Die erhaltenen Krystalle werden mit reiner Kaliumjodidlösung nachgewaschen. Schließlich müssen die Laugen des steigenden Jodatgehaltes wegen zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Holzkohle geglüht werden, um so eine weitere Menge Kaliumjodid zu gewinnen. Vielfach fällt man auch das Jod als solches oder als Kupferjodür oder als Quecksilberjodid aus. Doch kann man 10 000 – 12 000 *kg* Kaliumjodid herstellen, ehe man die Laugen ausschalten muß.

Die weniger reinen Anschüsse des Salzes werden aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Auch hier hat man auf eine bestimmte Alkalität der Flüssigkeit zu achten. Sie soll nicht unter 0,1 und nicht über 0,3% Pottasche betragen. Bei richtiger Alkalität bilden sich klare Krystalle, bei zu starker opake Krystalle. Ferner setzt man der Lösung etwas Kaliumsulfid zu, um jede Spur Eisen auszufällen; denn bei Anwesenheit von Eisen scheidet sich das Kaliumjodid nicht in Würfeln, sondern in zackigen Krystallen aus. Die Lösung wird auf 64,5° *Bé*, heiß gemessen, eingedampft. Die Filtriervorrichtung für die Kaliumjodidlösung wird mit besonderer Sorgfalt angefertigt. Die emaillierte Filterplatte wird mit grober, gut ausgekochter Sackleinwand bespannt. Darauf kommt eine 5 *cm* hohe Schicht ausgekochter Kieselsteine, darüber ungebleichte Leinwand (50 Maschen je 1 *cm*), darüber 4 – 5 *cm* gut ausgewaschener Sand, dann 4 – 5 Lagen bestes Filtrierpapier, dann wieder Leinwand, dann eine Lage von 10 *cm* Sand, ein Leinentuch und schließlich zur Beschwerung eine durchlochte Schieferplatte. Die Schichten bis zu dem Filtrierpapier werden täglich gewechselt. Eine Stunde vor dem Gebrauch wird das Filter mit direktem Dampf angewärmt. Durch ein derartiges Filter laufen 2500 *l* Kaliumjodidlösung in etwa $1^1/_2{}^h$. Die Tonschalen, in denen die Krystallisation des Salzes erfolgt, werden sorgfältig mit Dampf vorgewärmt. Sie müssen mit heißem Wasser ausgelaugt sein. Auch hier dienen Tonstäbe als Anhalt für die Krystalle. Auch bedeckt man die Schalen wohl mit Tondeckeln, von denen Knöpfe bis in die Flüssigkeit hineinragen.

d) Trocknen der Krystalle. Es erfolgt zunächst auf Holzhorden und Leinwandtüchern bei 60 – 70°, dann auf emaillierten Blechen bei etwa 130° unter häufigerem Umwenden. Ganz alkalifreies Kaliumjodid färbt sich beim Trocknen leicht gelb. Eventuell muß man die Krystalle sieben. Man unterscheidet 3 Handelssorten. 1. Kaliumjodid für Gläserfüllung; extragroße Krystalle über 5 *mm* Maschenweite. 2. Kaliumjodid für Beutel- und Krukenfüllung; 3 *mm* Maschenweite. 3. Kaliumjodid trubulatum; Krystallmehl, über 12 Maschen je 1 *cm*, mit Sieb von 30 Maschen von Staub befreit.

Die Ausbeute an Kaliumjodid beträgt 96%, auf angewendetes Jod bezogen.

Häufig ist mit der Fabrikation eine Jodsublimieranlage verbunden, in der man gekauftes Rohjod oder das aus den Endlaugen der Kaliumjodiderzeugung (mit Salpetersäure) ausgefällte Jod auf Reinjod verarbeitet. Die Sublimation findet, wie S. 283 angegeben, statt. Zu den Sublimationsrückständen in den Tonschalen kann man 2 – 3mal frisches Rohjod für erneute Sublimation geben. Dann wird der Rückstand mit Eisenspateln herausgekratzt und auf Jodeisen, Jodoform u. s. w. verarbeitet. Mit 4 Sublimieröfen und einer Arbeitskraft kann man in 3 Schichten täglich 120 *kg* Jod sublimieren.

Für die Wirtschaftlichkeit des Betriebes ist die restlose Verwertung aller jodhaltigen Materialien erforderlich. Hierher gehört vor allem die Gewinnung des Jods aus den Fässern für Rohjod, die nicht unerhebliche Mengen des Halogens absorbiert enthalten. Die Verarbeitung erfolgt nach 2 Verfahren. 1. Je 100 *kg* der zerkleinerten Fässer werden in einer großen eisernen Schale mit einer Lösung von 15 *kg* Natronsalpeter (oder entsprechenden Menge Kalisalpeter) und 40 *kg* calcinierter Soda abgedampft. Das Holz soll noch etwas feucht bleiben. Es wird in eisernen Kästen angebrannt und verglimmt langsam. Die Asche wird mit heißem Wasser ausgelaugt und das Jod mit Salpetersäure aus-

gefällt. 2. Die Fässer werden zerkleinert und mit einer wässerigen Lösung von Schwefeldioxyd ausgelaugt. Das Jod wird mit Kupfervitriol als Kupferjodür gefällt. Eine 50 *kg* trockenem Kupferjodür entsprechende Menge des feuchten Niederschlags wird mit 18,5 *kg* roher Pottasche in einem gußeisernen Kessel bei mäßigem Feuer zu einer feinpulvrigen Masse eingetrocknet, diese dann $^1/_4-^1/_2{}^h$ schwach geglüht, so daß kein Schmelzen eintritt. Man laugt die Masse mit Wasser aus, neutralisiert die Lösung mit Jodeisenlauge, entfernt Schwefelsäure und verwendet die erhaltene Kaliumjodidlösung im Betriebe. Das Kupferoxydul wird in gußeisernen Pfannen unter stetem Rühren getrocknet und dann in schmiedeeisernen Pfannen in dünner Schicht bei Luftzutritt geglüht, um es in Kupferoxyd überzuführen.

Verwendung. Kaliumjodid ist die wichtigste Jodverbindung. Man braucht es in der Photographie und zur Herstellung vieler anderer Jodsalze. Bei weitem am wichtigsten ist aber seine Verwendung als Heilmittel. Man braucht es bei Syphilis, namentlich nach vorangegangenen Quecksilberkuren, bei Kropf, Drüsenhypertrophie, Skrofulose, Rheumatismus, Asthma, Neuralgien u. s. w. Gewöhnlich verordnet man 0,5 *g*, kann aber auch auf 2—3 *g* pro Dosis steigen und bis 10 *g* täglich geben. Bei empfindlichen Personen kann Kaliumjodid nach längerem Gebrauch Vergiftungserscheinungen auslösen (Jodismus), die sich in Hautauschlägen (Jodakne), Stirnhöhlenkatarrh, Erkrankung der Schleimhäute (Jodschnupfen), Bindehautentzündung u. s. w. äußern und chronisch werden können. Auch die spezifische Wirkung des Kalis auf das Herz tritt dann ein. Jodkalintabletten enthalten 0,194 *g* Kaliumjodid 0,424 *g* Natriumbicarbonat, 0,04 *g* Natriumcarbonat und etwas stärkefreies Bindemittel (G. HEILNER, *Apoth.-Ztg.* **36**, 195 [1921]). Phakolysinlösung enthält Kalium- und Natriumjodid in physiologischer Kochsalzlösung neben tierischem Eiweiß, verwendet gegen Altersstar (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 128).

Von den angeführten Krankheiten, die man mit Kaliumjodid bekämpft, ist eine der wichtigsten der in Orten mit ungenügender Jodzufuhr weit verbreitete Kropf. Man hat in einer Reihe von Ländern die Bekämpfung der Krankheit durch prophylaktische Maßnahmen in die Wege geleitet, so namentlich in der Schweiz, wo die Regierung seit Jahren der Bevölkerung ein „Vollsalz“ zur Verfügung stellt, das 5 *mg* Kaliumjodid in 1 *kg* enthält. Der Preis ist der gleiche wie für gewöhnliches Kochsalz. Die Art der Einführung ist in den einzelnen Kantonen verschieden. Manche geben nur das Vollsalz ab, gewöhnliches Salz aber nur auf Wunsch. Die meisten haben von einer obligatorischen Versorgung der Kropfgegenden abgesehen. Schädigungen kommen, trotzdem manche Individuen äußerst jodempfindlich sind, kaum vor. Die Ergebnisse waren sehr günstig. Ähnliche Erfolge hat man in einzelnen Teilen Italiens beobachtet.

Ferner hat man empfohlen, Tieren, die durch Mangel an Jod in ihrer Nahrung zu Krankheiten neigen, mit dem Futter eine gewisse Menge Kaliumjodid zu verabreichen. In der Schweiz, in Finnland, in Teilen der Vereinigten Staaten hat man mit der Jodfütterung recht gute Erfolge erzielt. Stutzig machen muß einen allerdings die Fülle der Krankheiten und Entwicklungsfehler, die durch Jodzufuhr geheilt oder gebessert werden sollen, Kropf, mangelhafte Wollentwicklung bei Schafen, schlechte Hautentwicklung bei Schweinen, Maul- und Klauenseuche, Druse, Kückenruhr, Ferkelsterben, Wachstumsminderung, Güstbleiben, Verkalben u. a. m.

Eine Streitfrage, die in der Gegenwart aufs heftigste erörtert wird, ist die, ob Joddüngung erforderlich ist, um dadurch Jod in den Pflanzen anzuspeichern und durch sie dem Menschen und dem Vieh das lebenswichtige Element in genügender Menge zuzuführen. Es liegt natürlich nahe, daran zu denken, ob bei dem Ersatz des Chilesalpeters durch Luftstickstoffdüngemittel dem Boden noch genügend Jod zugeführt wird. Denn die künstlichen Düngemittel sind mit Ausnahme von Superphosphat praktisch jodfrei, während Chilesalpeter zwar schwankende, aber erhebliche Mengen Jod als Jodid und Jodat enthält (etwa 40—280 *mg* in 1 *kg*) (K. SCHARRER und SCHWAIBOLD, *Biochem. Ztschr.* **195**, 233 [1928]). 1913 sind in Deutschland rund 800 000 *t* Chilesalpeter mit einem Gehalt von etwa 250 *mg* pro 1 *kg* zur Düngung gelangt. Es wurden also in einem Jahre rund 200 000 *kg* Jod dem Acker zugeführt. Wenn von dieser Menge nur 1% — 1% ist nach neuen Untersuchungen sicher viel zu hoch gegriffen (s. u.) — direkt oder indirekt dem menschlichen Körper zu gute kommt, so würden das 2000 *kg* sein, genug, um den Jodbedarf der ganzen Bevölkerung zu decken. Ob also die Verwendung jodfreier Düngemittel nicht auf die Dauer von Nachteil für die Bevölkerung ist, das ist eine Frage, die nicht gründlich und objektiv genug geprüft werden kann. Es ist klar, daß die beiden großen Interessentengruppen, die Erzeuger von Chilesalpeter einerseits, von künstlichen Düngemitteln andererseits, geneigt sein werden, die Frage sehr verschieden zu beantworten. Es scheint, daß dem Boden aus den Niederschlägen und der Luft genügend Jod zugeführt wird, um den normalen Jodbedarf der Pflanze zu decken. Sicher ist aber, daß Joddüngung das Wachstum vieler Pflanzen erheblich fördert und auch in ihnen zu einer Jodspeicherung führt. Ebenso sicher ist, daß Tier und Mensch dieses in der Pflanze angespeicherte Jod nur schlecht verwerten. So ist also die aufgeworfene Frage z. Z. noch nicht mit Sicherheit zu beantworten, trotzdem zahllose Versuche zu diesem Zwecke angestellt wurden. Daß man sich dazu bequemen wird, den künstlichen Düngemitteln Jod (als Jodkalium u. s. w.) zuzusetzen, um eine ev. vorhandene Überlegenheit des Chilesalpeters auszugleichen, ist nicht anzunehmen. Wirtschaftlich wäre es keineswegs, denn von den riesigen Jodmengen, die dazu erforderlich sind, gehen nur wenige Prozent in die Ernteprodukte über, und deren Jod wird, wie gesagt, nur schlecht verwertet. Ausführliche Behandlungen des

Problems findet man bei W. Besser, *Metallbörse* **18**, 2749 [1928]; H. Eddelbüttel, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 309 [1928]; W. Gaus und R. Griessbach, Ztschr. für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde, Tl. A, Bd. **13**, H. 6 [1929], von der *I. G.* angeregt; Broschüre Jod des Komitees für Chilesalpeter; K. Scharrer, Chemie und Biochemie des Jods, Stuttgart 1928.

Kupferjodür, *CuJ*, kommt natürlich als Marshit vor. Weißes Pulver, auch Tetraeder und Würfel. *Schmelzp.* etwa 600°; $D_4^{15,5}$ 5,631 (trocken), 5,653 (geschmolzen). Wird bei mäßigem Erhitzen dunkelrot, dann bräunlichrot, braun, braunschwarz, zuletzt fast schwarz, nimmt aber beim Abkühlen die ursprüngliche Farbe wieder an. In Wasser nicht merklich löslich. Kupferjodür entsteht leicht aus Kupfer bei Behandlung mit heißer, *konz.* Jodwasserstoffsäure, aus Kupferchlorürlösung durch Fällung mit Kaliumjodid, aus Kupfersulfat in gleicher Weise nach der Reduktion mit schwefliger Säure, Eisenvitriol, Natriumthiosulfat u. s. w.: Man mischt z. B. eine wässerige Lösung von 30 Tl. Kupfervitriol, 16 Tl. Kaliumjodid und 25 Tl. Natriumthiosulfat. Die Verbindung wird technisch häufig hergestellt, um Jod aus verdünnter Salzlösung (Quellen u. s. w.) quantitativ auszufällen. Sie gibt mit Mercurisalzen Cupromercurijodid; Empfindlichkeit 1 : 200 000 (P. Artmann, *Ztschr. analyt. Chem.* **60**, 81 [1918]).

Lithiumjodid, *NaJ.* Weißes, krystallinisches Pulver von neutraler oder schwach alkalischer Reaktion. *Schmelzp.* 450°; *Kp* 1177°; 1189° (O. Ruff und S. Mugdan, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **117**, 147 [1921]). 100 Tl. Wasser lösen bei 0° 151 Tl., bei 19° 164 Tl., bei 99° 476 Tl. Salz. Löslichkeit in Wasser s. auch bei Kremers, *Poggendorff Ann.* **103**, 65 [1858]. 100 Tl. Methylalkohol lösen bei 25° 343,4 Tl., 100 Tl. Alkohol bei 25° 250,8 Tl. Krystallisiert auch mit $3\,H_2O$ in zerfließlichen, bei 73° schmelzenden Nadeln. Das geschmolzene, wasserfreie Salz greift Glas, Porzellan, Platin stark an. Darstellung aus Lithiumcarbonat und Jodwasserstoffsäure oder aus Lithiumsulfat mit Bariumjodid, am zweckmäßigsten wohl mit Jodeisenlauge analog dem Kaliumjodid. Anwendung bei harnsaurer Diathese.

Natriumjodat, $NaJO_3$, krystallisiert in rhombischen Tafeln. *D* 4,277. 100 Tl. Wasser lösen bei:

0°	20°	40°	60°	80°	100°
2,52	9,07	14,39	20,88	27,7	33,9 Tl. Salz.

Es ist unlöslich in Weingeist. Je nach Konzentration und Temperatur der Lösung scheidet es sich aus Wasser auch mit $1\,H_2O$ in Nadelbüscheln, mit $3\,H_2O$ in 4seitigen Säulen, mit $5\,H_2O$ in wasserhellen, rhombischen, fast quadratischen Säulen ab. Zur Darstellung oxydiert man Natriumjodid mit Natriumsuperoxyd (A. Longi und L. Bonavia, *Gazz. Chim. Ital.* 28, I, 325 [1898]). Oder man leitet Chlor in eine wässerige Jodsuspension, neutralisiert mit Soda, leitet wieder Chlor ein bis zur Auflösung des ausgefällten Jods, neutralisiert wieder u. s. f., dampft schließlich ein und versetzt mit ½ *Vol.* Alkohol, worauf das Salz auskrystallisiert (J. Liebig, *Poggendorf Ann.* **100**, 362 [1832]. Technisch wird Natriumjodat zweckmäßig durch Elektrolyse von Natriumjodid unter Zusatz von Bichromat gewonnen (E. Müller, *Ztschr. Elektrochem.* **5**, 469 (1899]). Es dient, innerlich und äußerlich verwendet, als Ersatz des Kaliumjodids und Jodoforms.

Natriumjodid, *NaJ*, farblose Würfel oder körniges Krystallpulver, etwas hygroskopisch. *Schmelzp.* 664°. *Kp* 1299° (O. Ruff und S. Mugdan, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **117**, 147 [1925]. D_4^{25} 3,665. Verdampft rasch und restlos im Vakuum des Kathodenlichts. 100 Tl. Wasser lösen bei

0°	20°	40°	60°	80°	100°	120°	140°
158,7	178,6	208,4	256,4	303	312,5	322,5	333,3 Tl. Salz

100 *g* absoluter Alkohol nehmen bei 22,5° 43,1 *g* Natriumjodid auf, 100 *g* Methylalkohol 77,7 *g* (C. A. Lobry de Bruyn, *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas* **11**, 156 [1892]), Alkoholate der Formel $NaJ + C_2H_6O$ bzw. $NaJ + 3\,CH_4O$ bildend. 1 Tl. Natriumjodid löst sich ferner in 3 Tl. 90%igem Alkohol. Siehe auch W. E. St. Turner und C. C. Bisselt, *Journ. chem. Soc. London* **103**, 1909 [1915]; F. E. King und J. R. Partington, ebenda **129**, 20 [1926]. Das Salz färbt sich an der Luft leicht unter Abscheidung von etwas Jod rötlich. Es krystallisiert auch mit $2\,H_2O$ in monoklinen Tafeln. Das Salz der Pharmakopöen ist aber das wasserfreie Präparat, in dem ein Gehalt von etwa 5% hygroskopischem Wasser gestattet ist.

Darstellung. Sie erfolgt nach den bei Kaliumjodid angegebenen Verfahren mit sinngemäßer Abänderung.

Nach J. Meschorer (*D. R. P.* 217 035) entsteht Natriumjodid sehr glatt, wenn man eine heiße Lösung von Natriumthiosulfat wechselweise mit Jod und Natronlauge oder Soda behandelt, so daß nie ein erheblicher Überschuß dieser Reagenzien vorhanden ist. Die angewandten Mengen sollen den Gleichungen $Na_2S_2O_3 + 10\,NaOH + 8\,J = 8\,NaJ + 2\,Na_2SO_4 + 5\,H_2O$ bzw. $Na_2S_2O_3 + 5\,Na_2CO_3 + 8\,J = 8\,NaJ + 2\,Na_2SO_4 + 5\,CO_2$ entsprechen. Die Trennung des Natriumsulfats vom Natriumjodid erfolgt leicht durch fraktionierte Krystallisation. Bei der Verarbeitung von Jodeisenlauge auf Natriumjodid löst man 116 *kg* reinste krystallisierte Soda in etwa 200 *l* destilliertem Wasser, erhitzt zum Sieden und läßt Jodeisenlauge, 100 *kg* Jod entsprechend, zufließen. Zum Schluß soll etwas Soda im Überschuß sein. Die vom Eisenschlamm abgeheberte und abgesaugte Lösung wird in schmiedeisernen Kästen bis zur Bildung einer starken Salzhaut eingedampft. Die erhaltenen

Krystalle läßt man abtropfen. Die Mutterlaugen werden zur Trockne gedampft, der Salzrückstand mit 5% Kohlepulver unter Zusatz von etwas Jod schwach geglüht und das so gewonnene Salz zusammen mit der Hauptmenge nochmals in Wasser gelöst. Man neutralisiert die Flüssigkeit mit Jodeisenlauge, fällt mit Natriumsulfid oder Schwefelwasserstoff Schwermetalle aus, entfernt Schwefelsäure mit Bariumjodid, dampft ein und läßt erneut krystallisieren. Die Krystalle werden in sauberen Emaille- oder Aluminiumschalen entwässert, wobei stetig gerührt werden muß. Der Trockenprozeß erfordert einige Erfahrung, weil das Salz ja 5% Wasser behalten kann und der Fabrikant an einem schärferen Trocknen natürlich kein Interesse hat. Das Salz muß eben anfangen, sandig zu werden. Es wird in blaue weithalsige Flaschen gefüllt und vor der Ablieferung noch durch ein 15-Maschensieb geschlagen. Auf Wunsch wird die Ware auch alkalisch, d. i. mit 0,1% Na_2CO_3, geliefert, weil sie sich dann besser hält. Die Mutterlaugen geben nochmals brauchbare Krystalle. Die letzten Laugen kann man als Kupferjodür ausfällen oder auf Jod verarbeiten. Es ist auch üblich, 0,03% Thiosulfat der Lösung vor der Krystallisation zuzusetzen, um haltbare Krystalle zu erzielen. Die Ausbeute beträgt 98%, auf angewandtes Jod berechnet. S. J. KNOBLOCH, *Pharmaz. Ztg.* 42, 190 [1897]; ANONYMUS, *Chem-Ztg.* 48, 899 [1924]; F. CHEMNITIUS, ebenda 51, 608 [1927].

Anwendung. Wird therapeutisch wie Kaliumjodid gebraucht. Vor diesem hat das Natriumsalz den Vorteil, daß ihm eine Wirkung auf das Herz abgeht; $^3/_4$ der aufgenommenen Menge wird im Harn ausgeschieden. Verwendung zur Herstellung organischer Jodverbindungen aus den entsprechenden Chlor- oder Bromderivaten s. *Knoll, D. R. P.* 230 172. Eine Verbindung mit Glucose, $2\,C_6H_{12}O_6 \cdot NaJ$, vom *Schmelzp.* 185—186°, auch mit $1\,H_2O$ krystallisierend, beschreibt J. A. WÜLFING, *D. R. P.* 196 605, 204 764, 312 643.

Quecksilberjodid, HgJ_2, existiert in einer roten, einer gelben und einer erst jüngst entdeckten farblosen (G. TAMMANN, *Chem. Ztrlbl.* **1917**, I, 1065; *Ztschr. anorg. allg. Chem.* **109** [1920]) Modifikation. Die rote ist bei Zimmertemperatur am stabilsten. Sie bildet tetragonale Krystalle. *Schmelzp.* 238°; Kp_{760} 351°; D^{20} 6,303. Sie ist sublimierbar. In Wasser fast unlöslich, wird sie von Alkohol — von 250 Tl. in der Kälte, von 40 Tl. beim *Kp* —, Methylalkohol, von Fetten und Ölen und zahlreichen anderen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht aufgenommen. Die gelbe Modifikation krystallisiert rhombisch-bipyramidal, ist bei gewöhnlicher Temperatur labil und geht leicht, z. B. bei Berührung und beim Erhitzen auf über 127,5° (W. REINDERS, *Ztschr. physikal. Chem.* **32**, 507 [1900]; R. BRAUNS, Zentralbl. f. Min. u. Geolog. **1921**, 225) in die rote Verbindung über. Die Umwandlung der beiden Modifikationen ineinander ist außerordentlich oft untersucht worden (s. z. B. A. SMITS, *Ztschr. physikal. Chem.* **92**, 345 [1917]; derselbe und S. C. BOKHORST, ebendort **89**, 365, 374 [1915]; H. W. KOHLSCHÜTTER, *Kolloidchem. Beih.* **24**, 319 [1927]). Quecksilberjodid kann auch in kolloidaler Form erhalten werden (LOTTERMOSER, *Journal. prakt. Chem.* [2] **57**, 487 [1898]; *BASF, D. R. P.* 382 383 [1919], 383 774, 386 039 [1920]; s. a. J. VERFURTH, *D. R. P.* 315 658 [1916]).

Darstellung. Das rote Jodid erhält man, wenn man die Lösung von 4 Tl. Quecksilberchlorid in 80 Tl. Wasser und von 5 Tl. Kaliumjodid in 15 Tl. Wasser gleichzeitig in 100 Tl. kaltes Wasser gießt (Pharmakopöe-Kommission, *Arch. Pharmaz.* [3] **235**, 103 [1887]; FRÄNKEL, Mit. tech. Gew. Mus. [2] **13**, 117 [1903]). Die gelbe Verbindung gewinnt man, indem man die alkoholische Lösung des roten Salzes in kaltes Wasser gießt, als blaßgelbe Emulsion, die sich in einigen Stunden zu Krystallen verdichtet.

Anwendung. Quecksilberjodid wird äußerlich in Salbenform, in feinverteiltem, kolloidalem Zustande oder in Kaliumjodidlösung bei syphilitischen, skrofulösen und krebsartigen Geschwüren, Lupus u. s. w. verwendet. Catgutfäden werden mit Quecksilberjodid imprägniert (F. J. W. PORTER, *Chem. News* **122**, 245 [1921]). Verbindungen von Quecksilberjodid mit Jodfettsäure: *Riedel, D. R. P.* 215 664. Man braucht es als Künstlerfarbstoff in der Aquarellmalerei (Scharlachrot, Jodinrot, Jodzinnober, Brillantscharlach, Skarletrot). Es dient ferner als photographischer Verstärker.

Kaliumquecksilberjodid, $HgJ_2 \cdot 2\,KJ + 2\,H_2O$, hellgelbe Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, aus den Komponenten bei Gegenwart von Wasser erhalten, wasserfrei aus Quecksilberoxyd und Kaliumjodidlösung (E. RUPP und W. F. SCHIRMER, *Pharmaz. Ztg.* **53**, 928 [1908]) ist ein bekanntes Reagens auf Alkaloide, mit denen es vielfach charakteristische Niederschläge gibt.

Quecksilberjodid-Kupferjodür, $HgJ_2 \cdot CuJ$, ist ein rotes Pulver, das aus siedender Salzsäure in Blättchen krystallisiert. Es färbt sich bei Temperaturen über 70° schokoladenbraun, bei 87° schwarz, um beim Erkalten wieder seine ursprüngliche Farbe anzunehmen (CAVENTOU und WILLM, *B.* **3**, 143 [1870]; R. BÖTTGER, *Jahrber. Chem.* **1876**, 162). Zur Darstellung fällt man eine Lösung von Quecksilberjodid in Kaliumjodidlösung mit Kupfersulfat und wäscht den Niederschlag mit Natriumthiosulfat und Wasser aus (PH. HESS, *Dinglers polytechn. Journ.* 218, 183 [1875]; E. LENOBLE, *Bull. Soc. chim. France* [3] **9**, 137 [1893]). Die charakteristische Farbenveränderung kann praktisch nutzbar gemacht werden („Thermoskop"), um das Heißlaufen von Maschinenteilen, die heftiger Reibung ausgesetzt sind, sichtbar zu machen, wenn das Anbringen von Thermometern nicht statthaft ist, z. B. bei Achsenlagern, Transmissionswellen. Der Niederschlag wird mit alkoholischer Schellacklösung als Anstrichfarbe aufgetragen. Zweckmäßig ist es, neben der hitzeempfindlichen Farbe einerseits einen Anstrich (Mennigefirnis) anzubringen, der die Färbung des kalten Präparates zeigt, andererseits einen (Umbra), der die des heißen Produkts angibt (H. T. PINNOCK, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **38** R, 78 [1919]; ANONYMUS, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **63**, 203 [1919]; G. TAMMANN und G. VESZI, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **168**, 46 [1927]).

Quecksilberjodid-Silberjodid, $HgJ_2 \cdot AgJ$. Schwachgelbes Pulver. Wird bei 45° dunkelorange, bei 90—100° lebhaft karminrot. Dient gleich der vorangehenden Verbindung für thermoskopische Zwecke. Besonders empfindlich ist ein Gemisch von 85% des Kupfer- und 15% des Silberdoppelsalzes, das einen Farbenumschlag von zinnoberrot bis fast schwarz gibt (H. T. PINNOCK, a. a. O).

Quecksilberjodür, HgJ, ist in reinem Zustande ein lebhaft gelbes Pulver, unlöslich in Wasser und kaltem Weingeist, bei Luftabschluß beständig. Das für Heilzwecke gebrauchte Präparat hat eine grünlichgelbe Farbe, die von beigemengtem Quecksilber und Quecksilberjodid herrührt. Man gewinnt die Verbindung durch Verreiben von Quecksilber mit Jod oder von Quecksilberjodid mit Quecksilber bei Gegenwart von Alkohol oder auch durch Fällung von Mercuronitratlösung mit Kaliumjodid (M. FRANÇOIS, Journ. Pharm. Chim. [6] 6, 529 [1897]; R. VARET, *Ann. Chim.* [7] 8, 89 [1896]). Nimmt man letztere Operation bei Anwesenheit von Albumosen vor, so erhält man die Verbindung in kolloidaler Form (*Heyden, D. R. P.* 165 282). Anwendung als Antisyphiliticum.

Silberjodid, AgJ. Hellgelber Niederschlag, in *konz.* Kaliumjodidlösung löslich. *Schmelzp.* 552° (C. TUBANDT und S. EGGERT, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **110**, 196 [1920]). *D* 5,50—5,67. Darstellung aus Silbernitrat und Kaliumjodid in wässeriger Lösung. Anwendung in der Photographie. Kolloidales Silberjodid s. PARKE, DAVIS & CO. [TH. SMITH], Detroit, *A. P.* 1 610 391 [1920]; *Can. P.* 227 848 [1922]; *E. P.* 206 954 [1922]. Verwendung eines *Heyden*schen Präparates bei Typhus s. J. VOIGT, Therap. Monatsh. **43**, 415 [1918].

Zinkjodid, ZnJ_2, bildet gelbe, hygroskopische, oktaedrische Krystalle. Sublimiert in farblosen Nadeln. *Schmelzp.* 446°, *D* 4,696; leicht löslich in Wasser (R. DIETZ, *Ztschr. anorgan. Chem.* **20**, 250 [1899]; ÉTARD, *Ann. Chim.* [7] **2**, 544 [1894]), löslich in absolutem Alkohol und in Glycerin. 100 *g* Glycerin lösen bei gewöhnlicher Temperatur 40 *g* Zinkjodid. Krystallisiert auch mit $2 H_2O$ in zerfließlichen Prismen, die bei 27° wasserfrei werden. Zur Darstellung digeriert man 1. Tl. Zinkfeile mit 3 Tl. Jod und 10 Tl. Wasser bei 30—40° bis zum Verschwinden des Jods und dampft das Filtrat bei gelinder Wärme ein. Dient in *konz.* Lösung als Ätzmittel, in verdünnter gegen skrofulöse Augenentzündung, in Salbenform gegen Schuppenausschlag. Vorschrift zur Herstellung der als Reagens auf oxydierende Substanzen benutzten Jodzinkstärkelösung s. A. SEYDA, *Chem.-Ztg.* **22**, 1086 [1887]; F. MARSIGLIA, *Chem. Ztrlbl.* **1908**, I, 2204.

Analytisches, Wirtschaftliches, Statistisches, Literatur s. Jod. *G. Cohn.*

Jonon s. Riechstoffe.

Jothion (*I. G.*), 1,3-Dijodhydrin, Dijodhydroxypropan, $CH_2J \cdot CH(OH) \cdot CH_2J$, herzustellen durch Erhitzen von Dichlorhydrin mit Kaliumjodid oder durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerin. Ölige, gelbliche Flüssigkeit, *D* 2,4—2,5, schwer löslich in Wasser, leicht mischbar mit organischen Lösungsmitteln. Enthält 80% Jod; wird von der Haut leicht resorbiert; im Handel auch als Jothion-Öl 10%ig. *Dohrn.*

Juchtenrot, gelblich, bläulich (*Ciba*), D, 3 G (*I. G.*) besteht aus Cerise (Bd. **III**, 164) oder Grenadin, mit Chrysoidin vermischt, um den geschätzten Gelbstich bei diesen unreinen Fuchsinsorten hervorzurufen, und wird für sumachgare Leder angewendet.

Die Marke GK (*Geigy*) ist ein saurer Farbstoff für Leder. *Ristenpart.*

Jute ist die dem Bast verschiedener, in Indien heimischer Corchorusarten entstammende Gespinstfaser. Seit 1795 in Europa bekannt und seit 1830 als Spinnstoff verwendet.

Die zur Familie der Gemüselinden oder Tiliaceen gehörigen Corchorusarten werden zum Teil angebaut, zum Teil wachsen sie wild. Die wichtigste, Corchorus capsularis, ist ein 3—5 *m* hoher Strauch, dessen Blätter und Schoten von den Eingeborenen gegessen werden, der aber auch so reich an Bast ist, daß der gleiche Boden, mit Jute bepflanzt, bis 10mal mehr Faser ergibt als mit Flachs oder Hanf (Abb. 85).

Die Fasergewinnung ist einfacher als bei Flachs und Hanf. Die in Blüte stehende Pflanze wird mit der Sichel knapp über dem Boden abgeschnitten, entblättert und entästet. Nach höchstens 8tägiger Kaltwasserröste läßt sich der Bast ähnlich wie beim Schleißhanf vom Stengel abschälen. Er wird durch Wasser gezogen und durch Schwingen an der Luft getrocknet. Die so erhaltenen $1^1/_2$—$2^1/_2$ *m* langen Fasern werden in den Versandhäfen in der Mitte geknickt und in Ballen zu etwa 180 *kg* gepreßt. Vom unteren Ende werden 25 *cm* abgeschnitten, die als Jutecuttings oder -butts zu Papier verarbeitet werden.

Die physikalischen Eigenschaften lassen die Jute hinter Flachs und Hanf zurücktreten. Die an sich schon geringere Festigkeit wird weiter dadurch geschmälert, daß die Faser unter dem Einfluß von Luft, Licht und Feuchtigkeit leicht verrottet und bei mechanischer Abnutzung aufsplittert. Der ziemlich starke Glanz erinnert an Mohairwolle. Die Farbe ist gelb bis graugelb, bräunt aber allmählich nach. Der Feuchtigkeitsgehalt kann bis 24% steigen; der Konditionierzuschlag beträgt $13^3/_4$%.

Unter dem Mikroskop (Abb. 86) erscheinen die einzelnen Bastzellen glatt, ohne Längs- und Querstreifen. Sie sind nur 0,8–4,1 *mm* lang und 16–32 μ breit. Der Zellkanal, das Lumen, ist sehr weit und zeigt stellenweise auffallende Verengerungen.

In ihrem chemischen Verhalten nimmt die Jute eine Sonderstellung ein. Sie besteht aus einer Verbindung der Cellulose mit Lignin oder dem damit verwandten „Bastin", die CROSS und BEVAN als „Corchorobastose" bezeichnet haben. Im Gegensatz zu der sonstigen holzigen Lignocellulose ist die Corchorobastose noch schmiegsam; sie gibt aber die Reaktionen der Lignocellulose (Braunfärbung mit Jod und Schwefelsäure, Gelbfärbung mit Anilinsulfat); außerdem verhält sie sich wie tannierte Cellulose (Rotfärbung bei Behandlung mit Chlorgas und dann mit Natriumsulfit, unmittelbare Anfärbung mit basischen Farbstoffen).



Abb. 85.
Jutepflanze nach v. KAPFF.

Die Verwendung der Jute gründet sich auf ihre Schmiegsamkeit und ihren mohairartigen Glanz. Das aus ihr gesponnene, dicke, lockere Garn verwebt man zu Teppichen, Möbelstoffen und Vorhängen, gröbere Sorten zu Matten und Säcken, feinere mit Baumwolle zusammen zu Tisch- und Bettdecken.

An wirtschaftlicher Bedeutung wird die Jute nur von der Baumwolle übertroffen. Die Welterzeugung betrug nach KERTESZ (Die Textilindustrie sämtlicher Staaten, 1917, S. 23) im Jahre 1912/13 1 725 350 *t* im ungefähren Wert von 724 Million. M. Der Handel liegt gänzlich in englischen Händen. Mehr als die Hälfte der Rohjute wird von den billigen indischen Arbeitskräften verarbeitet, so daß 1912/13 für 311,1 Millionen Jutewaren ausgeführt werden konnten. Der Preis der Jute ist seit 1893 um 120% gestiegen!

Jutebleiche. Jute ist noch schwerer als Flachs und Hanf zu bleichen, da sie stark durch Lignocellulose („Corchorobastose") verholzt ist. Diese in den Zellen selbst enthaltene Substanz wird durch Ätzalkalien gespalten, wodurch die Auflösung der Faser in die nur etwa 2 *mm* langen Einzelzellen herbeigeführt werden kann; bei saurem Chlor bildet sie das zersetzliche Chloreiweiß, was ebenfalls zur Zerstörung der Faser, zum sog. „Verrotten", führen kann. Man kocht daher die Jute nur mit schwachen Alkalien, wie Wasserglas und Soda, ab und bleicht sie mit alkalischen Chlorkalklösungen oder Chlorsoda. Halbgebleichte Jute sieht immer noch strohgelb, vollgebleichte noch blaßgelb aus. Der Gewichtsverlust beträgt bei Vollbleiche 8–12%. Jute wird sowohl als Garn als auch als Gewebe gebleicht. Im allgemeinen wird folgendermaßen verfahren:

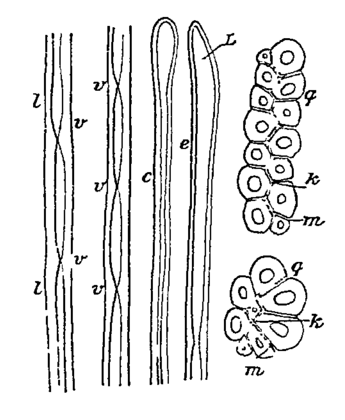


Abb. 86.
Jute nach v. HÖHNEL. Jutefaser. *e* Spitzen mit weitem Lumen *L*; *l* Längsabschnitte mit Verengungen des Lumens bei *v*; *q* Querschnitte mit schmalen Mittellamellen *m* und knotenartigen Verdickungen *k* an den Stellen, wo je 3 Fasern zusammenstoßen.

Durch Einweichen in warmem Wasser werden die Verunreinigungen aufgeschlossen; war die Jute mit Tran oder Schmieröl „gebatscht", so setzt man Seife und schwache Alkalien zu. Nach dem Spülen wird mit einer Lösung von je 5 *g* Soda in 1 *l* $^1/_2$ ʰ gekocht. Es folgt ein Chlorkalkbad, $^1/_2$° *Bé* stark, wonach gespült und mit Salz- oder Schwefelsäure ($^1/_2$° *Bé*) gesäuert wird. Zum Schluß wird gut gespült, geblaut und geseift (5 *g* Seife in 1 *l*), um der an sich so spröden Faser wieder Geschmeidigkeit zu geben und etwaige üble Nachwirkungen des Chlors aufzuheben.

Ein besseres Weiß erzielt man durch Nachbehandlung mit Permanganat (2 *g* in 1 *l*), worauf man den auf der Faser abgelagerten Braunstein mit Natriumbisulfitlösung (80 cm^3 38° *Bé* in 1 *l*)

wieder abzieht. *Färb. Ztg.* **1907**, 208. Weniger gut scheint das Verfahren von BELTZER (Leipz. Färb. Ztg. **1911**, 207) zu sein, der das Permanganat durch Natriumsuperoxyd bzw. Perborat ersetzt.

Literatur: JUTESPINNEREI UND -BRENNEREI BREMEN. Jubiläumsschrift. 1913. – F. BOUSACK, Die Versorgung der Welt mit Jute. Leipzig 1929. – P. KRAIS und A. HOPFFE, Die bakteriellen Vorgänge beim Batschen der Jute. *Leipz. Monatschr. Textilind.* **1927**, 211. – E. NONNENMACHER, Die Jute: Pflanze und Fasergewinnung, Handel und Wirtschaft, Spinnerei. 1930. – E. PFUHL, Die Jute und ihre Verarbeitung. Berlin 1888–1892. – F. RECHENBERGER, Die Jute und ihre Verarbeitung in der Spinnerei, Woll- und Leinen-Industrie **1928**, 7. – E. RISTENPART, Die Praxis der Bleicherei. Krayn, Berlin 1927. – W. SCHEPMANN, Das Verrotten der Jute und seine Ursachen. *Leipz. Monatschr. Textilind.* **1927**, 212.

Ristenpart.

Juteschwarz R/71793 (*I. G.*) ist ein Gemisch unreiner Fuchsinsorten mit Bismarckbraun. *Ristenpart.*

Juvenin (*I. G.*) s. Bd. **I**, 601; Herstellung nach *D. R. P.* 337 732. *Dohrn.*

K

Kaffee ist die Bezeichnung sowohl für die Frucht des Kaffeebaumes, wie auch für das aus ihr bereitete Getränk. Die ursprüngliche arabische Bezeichnung Kawah oder Kaweh gilt nur für das Getränk, die Frucht heißt Bun (= Bohne).

Geschichtliches. Die Verbreitung des Kaffeegenusses nahm ihren Ausgang von Arabien, wohin er im 15. Jahrhundert aus Abessinien oder Äthiopien übertragen worden sein soll. In diesen Ländern scheint man die schätzbaren Eigenschaften der Kaffeebohne seit undenklichen Zeiten gekannt zu haben. Im Abendlande fand der Kaffeegenuß zu Beginn des 17. Jahrhunderts Eingang, in Deutsch-Sand im Jahre 1670. Die zahlreichen behördlichen Verbote und ärztlichen Warnungen haben den liegeslauf dieses beliebten Genußmittels nicht aufzuhalten vermocht. In Wien wurde das erste Kaffeehaus 1683, in Berlin erst 1721 eröffnet.

Geographisches. In Afrika sind die wichtigsten Anbaugebiete die Galläländer südlich vom blauen Nil, das frühere West- und besonders Ost-Deutschafrika, in Asien Arabien, Java, Sumatra, Celebes und Vorderindien. Weitaus am ausgedehntesten sind die Kaffeepflanzungen in Amerika. Brasilien erzeugt an Kaffee weit mehr als die Hälfte der Weltproduktion; dann folgen Columbien, Venezuela und Guatemala. Ferner seien erwähnt Salvador, Nicaragua, Costarica, Jamaica, Haiti, Portorico, Guadeloupe, Guyana (Surinam), Ecuador, Peru, Bolivien, Holländisch- und Britisch-Ostindien, Mexiko.

Botanisches. Die Kaffeepflanze – es werden von den zahlreichen Arten der Gattung Coffea nur Coffea arabica (L.) und liberica (Bull.) im großen angebaut – gehört der Familie der Rubiaceen an. Auch Anbauversuche mit anderen Arten – hier seien Coffea canephora (Pierre), C. stenophylla (G. Don.), C. Zanguebariae (Lour.) genannt – haben recht befriedigende Ergebnisse geliefert. Die anfangs grüne, im vollreifen Zustande karmoisinrote Frucht von Coffea arabica birgt 2 plankonvexe Samen. Jeder ist von einer gelblichen hornartigen Hülle („Endocarp") umschlossen, die im Handel als Pergamentschicht oder Hornschale bezeichnet wird; unter ihr liegt, das Samenkorn fest umschließend, die sog. Silberhaut („Testa"). Ist von der 2samigen Samenanlage nur der eine Teil ausgebildet, wie es bei sämtlichen Spielarten des arabischen Kaffeebaumes häufig vorkommt, so wird der infolgedessen beiderseits gerundete Samen als Perl- oder Erbsenbohne – daher der Name „Perlkaffee" – bezeichnet. Auf der flachen Seite der gewöhnlichen, 0,5–2,3 *cm* langen Kaffeebohne befindet sich eine mit der Silberhaut ausgekleidete Längsfurche (Naht), die sich nach innen in tiefe, gewundene Spalten fortsetzt. Die Frucht von Coffea liberica ist bedeutend größer als die von C. arabica.

Kaffeebau. Mittlere Höhenlagen der Tropen eignen sich hierzu am besten, da der Kaffeebaum eine ausgesprochene Höhenpflanze ist; im Tieflande erzielt man zwar auch guten Ernteertrag, aber ein minder wertvolles Produkt. Gebiete mit deutlich geschiedenen Jahreszeiten verdienen, schon wegen gleichmäßigerer Regenverteilung, den Vorzug. Einer der gefährlichsten Feinde des Kaffeebaumes ist der Wind, weswegen man erforderlichenfalls Bäume als Windbrecher anpflanzt. Im 4. Jahr beginnt die Kaffeepflanze meist zu blühen. Die Hauptblütezeit setzt vor der großen Regenzeit ein. Je nach den klimatischen Verhältnissen beobachtet man 2 oder 3 Blüteperioden innerhalb 4–6 Wochen. Die weiße Blüte hat einen angenehmen Geruch; der Fruchtansatz findet meistens schon innerhalb 24^h statt. 7–10 Monate später, je nach den klimatischen Bedingungen, tritt die Fruchtreife ein. Vor dem 6. Jahr liefert der Kaffeebaum keine Vollernte, deren Ertrag übrigens je nach Varietät, Klima, Boden und Kulturverfahren innerhalb weiter Grenzen schwankt. Man erntet von einer Pflanze $^1/_2$–1 *kg*, unter günstigen Bedingungen aber sogar 2 *kg*.

Bei der Behandlung der Früchte hat man 2 Verfahren zu unterscheiden, das westindische oder nasse und das gewöhnliche oder trockene. Bei dem ersteren wird das Fruchtfleisch im frischen Zustande mittels geeigneter Maschinen („Pulper") – man spricht von Zylinder- und Scheibenpulpern – in Gegenwart von Wasser durch sanfte Quetschung entfernt, so daß die Pergamenthülse unverletzt bleibt. Voraussetzung für eine befriedigende Arbeit der Maschinen ist vollreifer Zustand der Früchte und schnelle Verarbeitung; die als „Pulpen" bezeichnete Quetscharbeit muß sofort nach dem Pflücken vorgenommen werden. Das Fruchtfleisch wird zur Düngung der Plantagen verwendet. Um das den gepulpten Bohnen noch anhaftende Fruchtfleisch zu beseitigen, unterwirft man sie in Zisternen kurze Zeit –

je nach der Temperatur 10—60^{h} — einer Art Gärung, ev. unter Zusatz von Kalk. Neuerdings wird die Operation in geschlossenen Zisternen vorgenommen, wodurch die Gärdauer auf etwa 12^{h} herabgesetzt und die Ausbeute an Kaffee erhöht wird. Die Masse wird von Hand mittels Rechen oder durch eine Pumpe innig durchgearbeitet, mit Wasser gewaschen und der Kaffee zentrifugiert. Hierauf gelangt er in den Trockenraum oder, sofern die Sonnenwärme das Trocknen besorgen soll, auf zementierte Trockenterrassen. Die getrockneten Bohnen werden mittels Enthülsungs- und Windfegemaschinen (Exhaustoren) geschält, d. h. von der Pergament- und Silberhaut befreit und gleichzeitig poliert, sowie von Staub und Spreu gereinigt. In kleineren Betrieben benutzt man noch vielfach Handenthülser und poliert die Bohnen, indem man sie in Trögen oder in mit Büffelhaut ausgekleideten Gruben mit den Füßen oder mit Stampfern bearbeitet. 100 *kg* frischer Früchte liefern etwa 60 *kg* frisch gepulpter, 46 *kg* fertig gewaschener, 24 *kg* getrockneter und 20 *kg* enthülster bzw. marktfertiger Bohnen.

Bei der trockenen Behandlung werden die geernteten Früchte sofort auf Trockenterrassen getrocknet. Wenn die Bohnen in ihren Hüllen rascheln, ist die Trocknung beendet. Die weitere Verarbeitung erfolgt dann in der bereits geschilderten Weise; indessen gelangt auch häufig der ungeschälte, im Ankunftshafen weiter zu verarbeitende Kaffee zur Verschiffung.

Bei manchen Kaffeesorten, z. B. beim Liberia-Kaffee, erfordert die Fülle und Zähigkeit des Fruchtfleisches eine besondere Art des Schälens (Pulpens). Die geernteten Früchte werden sofort in eine große Trommelwalze (den „Vorbereiter“) übergeführt, in der sie mit Holzklöppeln bearbeitet werden, damit die dicke harte Fruchtschale weich und dehnbar werde. Dann preßt man sie zur Trennung des Fruchtfleisches von der Bohne zwischen gerieften Metallzylindern, weicht die entpulpten Bohnen in oftmals zu erneuerndem weichen Wasser ein unter kräftiger Bearbeitung mit hölzernen Harken und bringt sie nach ausgiebiger Waschung in mit Sieben versehenen Behältern auf die Trockenterrassen oder in Trockenräume. Auf manchen Plantagen unterwirft man die entpulpten Bohnen einer „trockenen Gärung“ (Fermentation), um eine leichtere Ablösung der ihnen noch anhaftenden Fruchtfleischreste herbeizuführen; überhaupt erfährt die ganze Arbeitsweise an den verschiedenen Stätten des Kaffeeanbaues mannigfache Abänderungen. Durch eine Reihe von Manipulationen sucht man dann der Handelsware ein gleichmäßiges, gefälliges Äußere zu geben. Hierher gehört das nochmalige Waschen und die Beseitigung von Steinchen und Erdklümpchen auf maschinellem oder auf nassem Wege durch ein Aufschwemmungsverfahren. Ferner läßt man kleinbohnigen Kaffee durch Behandlung mit Wasserdampf aufquellen und zentrifugiert ihn unter Zusatz von Sägemehl, um ihn noch weiter zu reinigen und vollkommener zu polieren u. s. w.

Das Rösten der Bohnen wird heutzutage meistens fabrikmäßig in Lohnröstereien vorgenommen, während früher in jedem Haushalt Kaffee „gebrannt“ wurde. Bei den modernen Röstapparaten werden die Heizgase oder heiße Luft durch das in einer Trommel befindliche Röstgut hindurchgesaugt, um eine schnelle Röstung und restlose Fortführung der brenzlichen Röstprodukte zu erzielen. Noch zweckmäßiger ist es, die geschlossene Trommel zu erhitzen und die entwickelten brenzlichen Dämpfe mittels Exhaustoren abzusaugen. Ferner hat man unmittelbar mit überhitztem Wasserdampf geröstet und die Bohnen vor der Röstung durch Erhitzen unter vermindertem Luftdruck entwässert. Die Röstarbeit bedarf sorgfältigster Überwachung; bei zu schwacher Röstung bleibt das Innere der Bohne unaufgeschlossen, bei zu starker tritt an die Stelle des durch richtige Röstung entwickelten Kaffeearomas ein unangenehmer brenzlicher Geruch und Geschmack. Im allgemeinen dient dem Röster die Färbung der Bohnen als Richtschnur. Je schneller die Röstung durchgeführt wird, umso besser das entwickelte Aroma. Der fertig geröstete Kaffee soll sofort gekühlt werden; deshalb setzt man ihn, nachdem er die Rösttrommel verlassen hat, einem mittels Exhaustors erzeugten kräftigen Luftstrom aus, oder man führt ihn mittels Transportbandes durch einen gekühlten Kanal.

In manchen Röstereien wird der Kaffee vor dem Rösten noch einem Reinigungs- und Waschprozesse unterworfen unter Benutzung der von THUM angegebenen Apparatur.

Bezüglich der im Verlauf des Röstens sich abspielenden chemischen Vorgänge sei folgendes bemerkt. Anfangs entweichen Wasser und ätherische Öle, dann beginnt

die trockene Destillation der organischen Kaffeebestandteile unter Entwicklung dicker, weißer, brenzlich und stark nach Essigsäure riechender Dämpfe; alsbald macht sich auch das eigentliche Kaffeearoma bemerklich, und die Entwicklung dünnen, blauen Rauches gibt das Zeichen zum Abschluß der Röstung an. Der Röstverlust beträgt 15—25%; dagegen erfährt das Volumen, hauptsächlich durch das Aufblähen des kaffeegerbsauren Coffein-Kaliums, eine Zunahme um $^1/_3$—$^1/_2$. Durch den Röstprozeß wird der Gehalt der Kaffeebohne an Coffein, Fett und Zucker wesentlich vermindert, bzw. der letztere karamelisiert. Über den oder die Träger des Kaffeearomas ist man trotz vielfacher Untersuchungen noch immer im unklaren. Das Kaffeeöl (Kaffeol, Kaffeon), das man als Methylderivat des Saligenins angesprochen hat, ist nach neueren Forschungen kein einheitlicher Stoff. Anscheinend besteht eine Beziehung zwischen dem Furfurolgehalt des Kaffees und seinem Aroma.

Von den zahlreichen, wirklich oder nur angeblich zur Verbesserung des Röstprodukts dienenden, zum Teil auch unredlichen Maßnahmen seien folgende kurz angeführt: 1. Die Behandlung des Kaffees vor dem Rösten mit Soda-, Pottasche- oder Kalklösung, um Bitterstoffe zu beseitigen; 2. die Glasierung zum Schutz der Aromastoffe mit Zucker, Restsirup, Stärkesirup, Dextrin, Gelatine, Eiweiß, Mischungen aus Eiweißstoffen und Kohlenhydraten, ferner mit Auszügen aus Feigen, Datteln u. s. w., sowie dem Coffein, Kaffeegerbsäure und Zucker enthaltenden Auszug des Kaffeefruchtfleisches; 3. Zusatz von Wasser, Boraxlösung, gerbsäurehaltigen Flüssigkeiten, fetten Ölen und Mineralölen („Kaffeeglasur" oder „Glasieröl"), um den Bohnen ein glänzendes Äußere zu geben; 4. das Färben mit Eisen- und Ockerfarben, um der Ware eine gleichmäßigere Farbe zu verleihen, als sie ihnen häufig nach dem Rösten eigen ist. Endlich sei 5. noch die Zumischung künstlicher, aus mehlhaltigen Stoffen hergestellter Kaffeebohnen sowie von gespaltenen und gerösteten Erdnüssen, Maiskörnern und Lupinensamen erwähnt. Seitdem die deutsche Regierung die Herstellung und Feilhaltung der zur Fabrikation künstlicher Bohnen dienenden Maschinen unter Strafe gestellt hat, ist diesem Fälschungsverfahren, in Deutschland wenigstens, der Lebensnerv abgeschnitten. Dagegen scheint das Geschäft der Verfälschung gemahlenen Kaffees noch immer in Blüte zu stehen.

Über die Wertbestimmung des rohen und gemahlenen Kaffees, bei der die chemische Analyse, also die Ermittlung der stofflichen Zusammensetzung, nur eine untergeordnete Rolle spielt, sei folgendes mitgeteilt. Bezüglich des zulässigen Wassergehaltes rohen Kaffees existieren in Deutschland keine gesetzlichen Bestimmungen oder Vereinbarungen. Der Verkauf des durch nachlässige Erntearbeit, Schimmeln, Faulen und Aufnehmen fremdartiger Duftstoffe geschädigten Kaffees ist in Deutschland strafbar, desgleichen das Feilhalten gequollenen Kaffees und das Färben mit gesundheitsschädlichen Farbstoffen. Nach den vom „Verband Deutscher Nahrungsmittelchemiker" geschaffenen Vereinbarungen ist ferner das Zentrifugieren des zu polierenden Kaffees mit Sägemehl unstatthaft sowie andere Maßnahmen, durch die eine bessere Beschaffenheit des Kaffees vorgetäuscht werden soll.

Der Wassergehalt des gerösteten Kaffees darf bis 5% betragen; ist er höher, so liegt der Verdacht vor, daß man ihn absichtlich erhöht oder den Kaffee nachlässig gelagert hat. Zusatz von künstlichen Kaffeebohnen oder Samen anderer Pflanzen (Erdnuß, Mais, Lupinen) sowie von teilweise ausgelaugtem Kaffee ist strafbar, desgleichen die Aromatisierung, wenn sie eine Beschwerung oder Vorspiegelung eines höheren Wertes erstrebt, ferner das Färben u. a. m. Caramelisierter, d. h. mit Zucker u. s. w. glasierter Kaffee darf höchstens 4% abwaschbare Überzugsstoffe enthalten. Zulässig ist ferner das Glasieren mit Schellack, Stärkesirup, Dextrin u. s. w. Mischungen von gemahlenem Kaffee mit Ersatzstoffen sind nach den „Vereinbarungen" als Kaffee-Ersatzstoffe feilzuhalten.

Zur Bestimmung des „Caramelisierungsgrades" des gerösteten Kaffees dient die HILGER-Probe; betreffs deren Modifizierung vgl. *Chem. Ztrlbl.* **1930**, I, 1712.

Chemische Zusammensetzung der ungerösteten und der gerösteten Kaffeebohne. Der ungeröstete Kaffee enthält 1—1,75% Coffein, 6—12% Saccharose, 10—15% fettes Öl, 15—20% stickstofffreie Extraktivstoffe, 25—30% Rohfaser, 10—15% Eiweißstoffe, 5—7% Kaffeegerbsäure, 3—5% Mineralbestandteile und 10—12% Wasser. Bei 7 Sorten des coffeinreichen und fettarmen philippinischen Kaffees betrugen die Grenzzahlen für den Coffeingehalt 1,62 und 2,42%, für den Fettgehalt 7,41 und 9,69% (*Chem. Ztrlbl.* **1930**, I, 1237). Als Durchschnittszahl werden angegeben:

	Coffein	Zucker	Fettes Öl	Stickstofffreie Extraktivstoffe	Rohfaser	Eiweiß	Gerbsäure	Asche	Wasser
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Für ungerösteten Kaffee	1,29	8,39	12,34	18,11	26,16	11,89	6,42	4,05	11,35
Für gerösteten Kaffee	1,27	1,23	13,92	32,39	26,31	13,77	4,69	4,69	1,73

In den Röstdämpfen hat man mit mehr oder minder großer Zuverlässigkeit nachgewiesen: Palmitinsäure, Coffein, Kaffeol (?), Essigsäure, Kohlendioxyd, Hydrochinon, Methylamin, Pyrrol und Aceton. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Reinasche der Kaffeebohne wird angegeben zu 62,47% Kali, 1,64% Natron, 6,29% Kalk, 9,69% Magnesia, 0,65% Eisenoxyd, 13,29% Phosphorsäure, 3,80% Schwefelsäure, 0,54% Kieselsäure und 0,91% nicht näher bestimmter Mineralstoffe.

Die Kaffeegerbsäure gehört vermutlich zur Gruppe der Glucoside (Glucotannoide). Das fette Öl besteht vorwiegend aus Olein und geringeren Anteilen Palmitin und Stearin. Von Kohlenhydraten hat man außer Saccharose ein Pentosan, ein Mannan und ein Galactan isoliert. Die Eiweißstoffe sind Albumin und Legumin. Auch gummi-, harz- und wachsartige Stoffe hat man im Kaffee aufgefunden. Die chemische Natur eines mit dem fetten Öl aus dem Kaffee extrahierten ätherischen Öles ist noch unaufgeklärt.

Der Röstungsvorgang vermindert den Gehalt des Kaffees an fettem Öl um etwa 8 – 12%, der Zucker wird in Caramel (Assamar) verwandelt, die in Wasser unlöslichen Kohlenhydrate werden zum Teil löslich, so daß der Gehalt an wasserlöslichen Anteilen trotz der Zersetzung des Zuckers und der Kaffeegerbsäure sich nur wenig verringert. Die Eiweißstoffe werden teilweise unter Bildung von Pyridinbasen zersetzt.

Bezüglich der physiologischen, das Allgemeinbefinden anregenden Wirkung des Kaffeegetränkes harrt die Streitfrage noch der Entscheidung, ob allein oder in erster Linie das Coffein der Träger dieser Wirkung sei, oder ob etwa auch das vielberufene, aber noch nicht genügend charakterisierte Kaffeon (Kaffeol) Anteil daran habe. Sicher festgestellt ist, daß die Wirkung dem vom Coffein größtenteils befreiten Kaffee nur noch in sehr geringem Maße eigen ist. Das Coffein ist ein nervenerregendes Mittel, es steigert den arteriellen Blutdruck und verlangsamt und verstärkt die Herztätigkeit. Ähnlich wirkt in abgeschwächtem Maße, entsprechend der meistens in Frage kommenden, nur geringen Coffeinmenge, der Kaffeeaufguß. Es ist zweifellos, daß dauernder reichlicher Genuß starken Kaffees weit mehr Gesundheitsschädigungen hervorruft, als man bis jetzt angenommen hat. Als erste Symptome des chronischen Coffeinismus werden Herzkrampf, Muskelzittern, Kopfschmerz, Schwindel, Angstzustände, Schlaflosigkeit angeführt.

Coffeinfreier Kaffee. Seit einer Reihe von Jahren wird, insbesondere von der BREMER KAFFEEHANDELSGESELLSCHAFT und mit ihr in Verbindung stehenden ausländischen Gesellschaften (COFFEE PRODUCTS CORP., INDUSTRIE EN HANDEL MAATSCHAPPY „HAG") nach patentierten Verfahren (*D. R. P.* 243 539, *A. P.* 1 502 222, *E. P.* 206 145, *F. P.* 572 521) coffeinfreier Kaffee (Kaffee Hag u. a.) hergestellt. Der Gang der Fabrikation ist folgender: Die gereinigten, von der Silberhaut befreiten Bohnen werden mittels gespannten Wasserdampfes aufgeschlossen, bis der Wassergehalt 18—30% beträgt, dann zur Extraktion des Coffeins mit einem niedrig siedenden Lösungsmittel (Äthylendichlorid u. a.) behandelt, zur völligen Beseitigung des Lösungsmittels einer Nachbehandlung mittels gespannten Wasserdampfes unterworfen, nochmals in Reinigungsapparate und schließlich zur Rösterei befördert. Der Coffeingehalt des Kaffees wird durch dieses Verfahren, bei dem außer dem Coffein nur geringe Anteile einer wachsartigen Substanz dem Kaffee entzogen werden, von durchschnittlich 1,29% auf 0,05% erniedrigt. Der Gehalt an „Kaffeon"(?) und an wasserlöslichen Extraktivstoffen erfährt keine Verminderung. Die Bezeichnung „coffeinfrei" ist nur für Kaffee, dessen Coffeingehalt weniger als 0,08% beträgt, erlaubt.

Von anderen Verfahren seien angeführt dasjenige von F. KÜNDIG (*Schweiz. P.* 114 904, *Canad. P.* 271 716), das der DR. C. O. GASSNER GES. M. B. H., die mit Extraktivstoffen gesättigte Salzlösung benutzt (*F. P.* 665 682), und das Verfahren von JOH. MC LANG, der vor der Extraktion des Coffeins mit einer geheimgehaltenen geruch- und geschmacklosen, ungiftigen Flüssigkeit Alkoholdampf unter Druck auf die Bohnen einwirken läßt (vgl. *Chemiker-Ztg.* **1929**, 629, und ferner *Chem. Ztrbl.* **1925**, I, 314; **1928**, II, 1157; **1926**, II, 2127; **1930**, I, 1067, 1398).

Kaffee-Extrakt wird durch Eindampfen eines klaren Kaffeeauszuges im Vakuum gewonnen und durch Zusatz von Zucker gesüßt und haltbar gemacht.

Kaffee-Ersatzstoffe bestehen ausnahmslos aus Pflanzenteilen, in denen durch Röstung Aromastoffe erzeugt sind. Am verbreitetsten ist der Malzkaffee; verarbeitete vor dem Kriege doch allein KATHREINERS Malzkaffeefabrik jährlich durchschnittlich etwa 25 000 *t* Cerealien (15 000 *t* Gerstenmalz und 10 000 *t* an anderen Getreidearten). Das Malz wird, um eine Quellung und Aufschließung zu erzielen, schwach angefeuchtet und dann in doppelwandiger Rösttrommel mit ausrollbarem Röstgutbehälter erhitzt, bis das Malzkorn im Innern wie auch außen eine hellbraune Farbe angenommen hat. Das geröstete Malz soll mittelhart sein und einen angenehm bitterlichen Geschmack besitzen. Zur Aromatisierung des Malzkaffees setzt man dem Röstgut vor oder im Verlauf des Röstens einen in den Produktionsländern hergestellten wässerigen Auszug der Kaffeehornschale zu. Das fertige Röstgut muß sofort aus der Rösttrommel entfernt und stark gekühlt werden, um eine nachträgliche „Überröstung" zu verhüten. Schließlich findet noch eine Glasierung des Kornes mittels Zuckers statt. Dem Malzkaffee kommt im Gegensatz zum Bohnenkaffee ein gewisser Nährwert zu, da die Gerste bis zu 80% Stärke enthält.

Zur Herstellung des ebenfalls, zumal in Österreich, sehr beliebten Feigenkaffees zerkleinert man die Feigen mittels eigens für diesen Zweck konstruierter Maschinen, unterwirft sie dann einem systematisch betriebenen Darrprozeß, dem zur Verdampfung des Wassers eine Vortrocknung vorangeht, und überantwortet die gedörrten Feigenschnittchen Mühlen, die sie in ein ziemlich feines Pulver verwandeln. Bei Feigen und ähnlichem weichen Material ist das Dörren auf Darrhorden dem Rösten in Trommeln weit vorzuziehen. Die Dörrtemperatur soll zwischen 150 und 170° liegen.

Der besonders früher allgemein verbreitete Zichorienkaffee, der aus der Wurzel der bei uns wildwachsenden, aber auch feldmäßig angebauten Composite Cichorium intybus Linn. bereitet wird — die Wurzel der kultivierten Pflanze enthält mehr Inulin als die wildwachsende, während hinsichtlich des Zuckergehaltes das umgekehrte Verhältnis obwaltet —, wird in der Weise hergestellt, daß man die gereinigten Wurzeln in Würfel von Kaffeebohnengröße mittels geeigneter Maschinen zerkleinert, die Würfel durch Vortrocknung des größten Teiles ihres Wassergehaltes beraubt, dann mittels heißer Luft röstet und schließlich vermahlt.

Große Verbreitung haben auch die von der Firma HEINRICH FRANCK SÖHNE in zahlreichen Fabriken des In- und Auslandes hergestellten Ersatzfabrikate „Echt-Franck" und „Korn-Franck" gefunden.

Außer den bereits genannten Materialien dienen zur Fabrikation von Kaffee-Ersatz: Roggen, Mais, Buchweizen, Eicheln, Leguminosen, Kartoffeln, Datteln, Johannisbrot, Zuckerrüben und andere Rübenarten, ausgelaugte Rübenschnitzel, Löwenzahn, Erdnüsse, Dattelkerne u. v. a.

Hinsichtlich der Bezeichnung und Prüfung dieser Kaffee-Ersatzpräparate sei kurz bemerkt, daß Namen, die auf Bohnenkaffee hindeuten, wie z. B. Kaffeeschrot, Mokkamehl, Javamehl, unzulässig sind. Bei der Prüfung spielt die mikroskopische Durchmusterung der Probe eine Hauptrolle; ferner bestimmt man den Wassergehalt (noch zulässiger Höchstgehalt 12%) und den Aschen- und Sandgehalt. Der Aschengehalt darf bei Ersatzpräparaten aus Früchten 4%, aus Feigen 7%, aus Wurzeln 8% nicht überschreiten. Der Sandgehalt soll nicht mehr als 1 bzw. $2^1/_2$% betragen. Betreffs der Zweckmäßigkeit und Zulässigkeit des Zusatzes von Coffein zu den Ersatzpräparaten ist man geteilter Meinung.

Wirtschaftliches. Als wichtigere Handelssorten des Kaffees gelten: Mokka (Shortberry), Columbien, Java (Sumatra), Ceylon, Mexico, Domingo, Costarica, Guatemala, Venezuela (Maracaibo), Portorico, Jamaica, Rio, Santos (Campinas), Bahia; die letzten 3 Sorten sind brasilianischer Herkunft. Die Unterscheidung zahlreicher Untersorten machte den Kaffeehandel noch vielseitiger und verwickelter.

Über die Weltproduktion geben nebenstehende, 1000 *dz* bedeutende Zahlen eine gewisse Übersicht.

Jahr	Brasilien	Übriges Amerika	Niederländisch Indien	Weltproduktion
1901/02	8 125	1 220	355	9 800
1906/07	10 100	1 490	315	11 963
1927/28	15 480	—	—	22 440
1928/29	6 330	—	—	12 000
1929/30[1]	13 338	—	—	21 600

[1] Geschätzt.

75—80% der Gesamterzeugung fällt demnach auf Brasiliens Anteil.

Über das Verhältnis zwischen Erzeugung und Verbrauch an Kaffee in den letzten beiden Jahrzehnten geben folgende Zahlen Auskunft. Die Zahlen bedeuten Millionen Sack zu 60 *kg*.

Jahr	1907/08	1912/13	1917/18	1922/23	1924/25	1925/26	1926/27	1927/28
Erzeugung . .	14,8	16,3	18,8	15,9	19,9	20,9	21,2	35,7
Verbrauch . .	17,1	17,1	—	19,2	19,9	21,4	21,3	22,3

In den letzten Jahren ist eine erhebliche Übererzeugung an Kaffee eingetreten, so daß ernstlich Maßnahmen zur Beschränkung des Kaffeebaues ins Auge gefaßt werden.

Die Kaffeeausfuhr aus den wichtigeren Erzeugungsländern betrug in 1000 *dz*:

Jahr	Brasilien	Übriges Amerika	Asien und Australien	Afrika	Summe
1920	6915	3097	708	150	10 870
1922	7631	3341	651	158	11 781
1924	8536	3828	840	235	13 439
1926	8251	4179	787	213	13 430
1928	9429	—	—	—	11 955
1929	7710	—	—	—	21 440

Der Verbrauch an Kaffee betrug in *kg* und je Kopf in

	1900	1910	1924/28	1929		1900	1910	1924/28	1929
Schweden	2,6	6,1	7,0	7,3	Deutschland . . .	2,3	2,8	1,6	2,1
Dänemark	2,8	5,3	7,0	7,3	Italien	0,5	0,8	1,1	1,1
Niederlande . . .	5,65	7,3	5,2	5,0	Spanien	0,16	0,7	1,0	—
Belgien	4,4	4,8	5,2	5,3	England	0,5	0,3	0,4	0,4
Ver. St. v. Amerika	3,9	4,3	6,0	6,5	Frankreich	1,1	2,8	4,0	3,9
Schweiz	3,0	3,0	3,4	3,4					

Im allgemeinen ist also eine Zunahme des Kaffeeverbrauches zu verzeichnen.

Eine verheerende Rolle spielen im Kaffeehandel die großen Preisschwankungen; beispielsweise betrugen die Preise für 100 *kg* unverzollten Santoskaffee im Jahre **1923** 131, **1925** 219, **1927** 169, **1929** 218 RM.

Deutschlands Einfuhr an Kaffee betrug im Jahre

	1913	1923	1924	1925	1926	1927	1928	1929
Gewicht in 1000 t	168,3	38,7	55,4	90,8	105,4	124,4	135,7	147,7
Wert in Million. RM.	219,7	51,8	115,2	227,8	252,5	269,3	310,2	–
Zollertrag in Million. RM.	–	–	–	.	132,2	154,4	169,3	183,2

Literatur: H. F. NICOLAI, Der Kaffee und seine Ersatzmittel. Braunschweig 1901. – Kaiserliches Gesundheitsamt, Der Kaffee. Berlin 1903. – W. GARVENS JR., Kaffee, Kultur, Handel, Bereitung im Produktionsland. Hannover 1905. – E. FRANKE, Kaffee, Kaffeekonserven und Kaffeesurrogate. Wien 1907. – K. LEHMANN, Die Fabrikation des Surrogatkaffees. Wien. – A. WIELER, Kaffee, Tee, Kakao. Leipzig 1907. – H. KURTH, Die Lage des Kaffeemarktes und die Kaffeevalorisation. Jena 1909. – C. HARTWICH, Die menschlichen Genußmittel. Leipzig 1911. – KEMPSKI, Die Kaffeekultur. Berlin 1924. – LUCKER, Brasilianische Kaffeevalorisation. Krefeld 1925. – EDGAR MÜLLER, Kaffee und Rösten. Hamburg 1929. Kateka-Verlag. – M. UNTERWEGER, Kaffee und seine technische Zubereitung von der Staude bis zum Fertigprodukt. – Reichsgesundheitsamt, Heft 4: Entwurf einer Verordnung über Kaffee. Berlin 1929. Julius Springer. *Kißling.*

Kaiser-Zinn eine vielfach übliche Bezeichnung für Britannia-Metall (s. Bd. II, 665). *E. H. Schulz.*

Kakao und Kakaoerzeugnisse. Kakao (Kakaobohnen) sind die vom Fruchtfleisch befreiten, ungerotteten oder gerotteten, rohen Samen des Kakaobaumes, Theobroma Cacao L. Kakaomasse ist das Erzeugnis, das durch Zerkleinern der gerösteten oder gedörrten und von der Hauptmenge der Samenschalen (Kakaoschalen) und Würzelchen (Kakaokeime) befreiten Kakaobohnen, also des gereinigten Kakaokernes, erhalten wird. Kakaobutter ist das aus Kakaomasse durch Abpressen gewonnene Fett. Kakaopulver besteht aus den zerkleinerten und gesiebten Preßkuchen, die beim Abpressen des Kakaofettes aus Kakaomasse oder aus aufgeschlossener (d. h. mit Alkalien oder Erdalkalien oder Dampf behandelter) Kakaomasse zurückbleiben. Schokolade ist ein fein zerkleinertes, häufig mit besonderen Zusätzen versehenes und in Formen erstarrtes Erzeugnis aus Kakaokern oder Kakaomasse und Rohr- oder Rübenzucker. Besondere Arten sind z. B. Milch-, Schmelz-, Überzugsschokolade. Schokoladenpulver ist eine pulverförmige Mischung aus Kakaomasse oder Kakaopulver und Zucker. Für die Beschaffenheit dieser Erzeugnisse und für das Mischungsverhältnis der verschiedenen Schokoladensorten gelten bestimmte Anforderungen.

Geschichtliches. Genuß und Anbau des Kakaos gehen in vorgeschichtliche Zeiten der mittelamerikanischen Völker zurück. Schon KOLUMBUS lernte Kakao kennen. Die Schätzung des Kakaos begann während der Kriegszüge des Cortes in Mexiko, wo Kakao am Hofe reichlich genossen wurde – das aus zerriebenem Kakaokern, Mais und Wasser, aber ohne Zucker, bereitete Getränk hieß kakauatl –, als Truppenverpflegung in Ansehen stand und als Zahlungsmittel diente. 1520 kam Kakao nach Spanien. Der Überfluß an Zucker infolge des Zuckeranbaues in Westindien ließ die Spanier dort bald Schokolade im heutigen Sinne herstellen, die sie teils in Amerika verbrauchten, teils nach Europa lieferten. Nach 1600 kam die Kenntnis der Schokolade nach Frankreich und Italien, um die zweite Hälfte des 17. Jahrhunderts nach Deutschland. Der Kakaoanbau dehnte sich inzwischen aus, griff vor allem nach Afrika über, und der Verbrauch bürgerte sich in Spanien und Italien, auch in Frankreich ein, während er in Deutschland zunächst auf einen kleinen Verbraucherkreis beschränkt blieb. Hier stieg er erst im 19. Jahrhundert an und dehnte sich dann mit wachsender Rohkakaoerzeugung, mit der Einführung des Kakaopulvers und den technischen Fortschritten der Schokoladenherstellung ständig aus. Die Herstellung von Schokolade geschah ursprünglich im Haushalt oder handwerksmäßig im Handbetriebe unter Anlehnung an das aztekische Verfahren (Bearbeitung auf dem Reibstein mit Steinwalze). Um die Wende des 19. Jahrhunderts ging man allmählich zur fabrikmäßigen Herstellung und zur Maschinen- und Kraftanwendung über, zum Teil den altmexikanischen Reibstein umgestaltend, zum Teil Einrichtungen der Getreide- und Ölmüllerei übernehmend und die Schokoladenwalzenmühle einführend. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts entstand eine blühende Großindustrie, die in Zusammenarbeit mit der Maschinenindustrie die Einrichtungen in solchem Maße leistungsfähiger gestaltete, daß Kleinbetriebe nicht mehr Schritt halten können. Während früher das Ausland an der Lieferung der besseren Erzeugnisse stark beteiligt war, ist jetzt die deutsche Industrie bezüglich der technischen Einrichtungen und der Güte ihrer Erzeugnisse der ausländischen Industrie mindestens ebenbürtig.

Rohstoffe. Die wichtigsten Rohstoffe der Kakao- und Schokoladenherstellung sind Kakaorohbohnen, Zucker, Dauermilchwaren, Nüsse, Mandeln und Würzstoffe. Für den Bezug von Rohkakao ist Europa völlig auf das Ausland angewiesen. In den Handel kommt er in einer Anzahl Sorten, die, je nach Herkunftsland und Güte der Aufbereitung, verschieden wertvoll sind. Haupthandelsplätze sind Hamburg,

NewYork, London, Amsterdam, Le Havre, Lissabon u. a. Der allgemeine Preis des Kakaos zeigt infolge Einflusses der Erntemengen und der Nachfrage und infolge Börseneinwirkungen starke Schwankungen. Auch Nüsse und Mandeln sind Auslandswaren. Dauermilchwaren werden vorzugsweise in Form von Trockenmilch- und Sahnepulver, in geringerer Menge als kondensierte Milch oder als Blockmilch verbraucht. Außer dem Inlande sind an ihrer Lieferung die Schweiz und Holland besonders beteiligt. Von Würzstoffen ist das synthetische Vanillin, welches die schon von den Azteken benutzte Vanille fast völlig verdrängt hat, am wichtigsten.

Der Kakaobaum, Theobroma Cacao L., Fam. Sterculiaceae, ist immergrün, erreicht 4–12 *m* Höhe, hat eine ausgebreitete Krone mit dichter Belaubung und trägt Blätter von 30–40 *cm* Länge, die in der Jugend rötlich, später dunkelgrün sind. Kleine hellrosenrote Blüten entspringen zahlreich, entwickeln sich aber nur in geringer Zahl, u. zw. nur am Stamm und an größeren Ästen zu den 15–25 *cm* langen, 7–10 *cm* dicken längsgerippten Früchten von gelber oder roter Farbe. Die dicke Fruchtschale schließt, in süßliches Fruchtmus eingebettet, etwa 25–50 Samen ein, die zu einer 5reihigen Mittelachse angeordnet sind. Die Samen sind eiförmig, im Querschnitt abgeplattet; die lederige hellbräunliche Samenschale wird ausgefüllt von den beiden tiefzerklüfteten, von einem dünnen Häutchen überzogenen Keimblättern, den „Nibs", die frisch weiß oder violett oder rötlich sind und zwischen sich das etwa 5 *mm* lange Würzelchen enthalten. Der Kakaobaum ist im tropischen Amerika einheimisch und gedeiht nur in feuchtwarmen Gegenden. Er ist gegen Wind, Höhenlage (über 600–800 *m*) und gegen zahlreiche pflanzliche und tierische Schädlinge empfindlich. Er trägt fast das ganze Jahr Blüten und Früchte; diese brauchen 4–8 Monate zur Reifung und werden in einer Haupt- und einer Nebenernte gepflückt. Ein Baum liefert jährlich etwa 0,5–2 *kg* trockenen Samen.

Der Anbau des Kakaobaumes erfolgt in seiner mittelamerikanischen Heimat, auf den großen und kleinen Antillen, in Venezuela, Ecuador und Brasilien, auch auf Java, Ceylon und Samoa, vor allem aber in Westafrika, wo San Thomé seit langem Kakao liefert und die Goldküste nebst den angrenzenden Gebieten jetzt fast die Hälfte der Welternte erzeugt.

Die Samen werden den reif geernteten Früchten entnommen und mit dem anhaftenden schleimigen Fruchtfleisch auf Haufen oder in Behältern einer 2–8 Tage dauernden, mit Erhitzung und Alkoholbildung verbundenen Fermentation ausgesetzt. Hierbei löst sich die Hauptmenge des Fruchtfleisches ab; der absterbende Samenkern erleidet unter der Einwirkung enzymatischer Vorgänge Veränderungen, vor allem an den Gerbstoffen, wobei der Kern mehr oder weniger bräunliche Farbe und aromatischen Geschmack erhält und an Bitterkeit einbüßt. Nach der Fermentation werden die ungewaschenen oder gewaschenen, zuweilen mit brauner Erde eingeriebenen Samen an der Sonne oder mittels künstlicher Vorrichtungen getrocknet; dann werden die Kakaobohnen sortiert, in Säcke gefüllt und verschifft. Die Haupthandelssorten, an deren Erzeugung mehrere Kakaovarietäten (Criollo, Calabacillo, Forastero u. a.) beteiligt sind, und ihre Erzeugungsgebiete sind folgende:

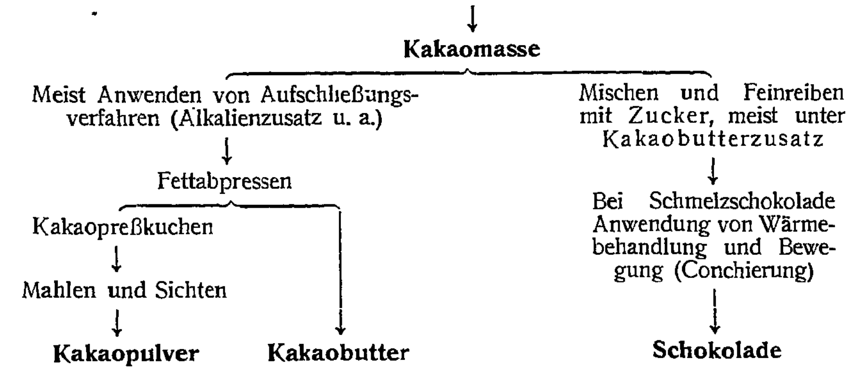
In Amerika: Ecuador: Arriba, Balao, Machala. – Venezuela: Puerto Cabello, Caracas, Carupano. – Westindische Inseln: Trinidad, Cuba, Haiti, Jamaica. – Dominikanische Republik: Samana. – Brasilien: Bahia, Para.

In Westafrika: San Thomé, Akkra, Lagos, Kamerun.

In Asien: Ceylon, Java.

Kakaoverarbeitung. Über den Werdegang der Kakaoerzeugnisse gibt nachstehende Übersicht Aufschluß:

Ernten, Rotten, Trocknen der **Kakaosamen** im tropischen Anbaugebiet.
Vorreinigen, Rösten, Brechen des **Kakaos**, Entfernung von Schalen und Keimen.
Mahlen des gerösteten und gereinigten Kakaos.



Der auf dem Wasser- oder Bahnwege in Säcken eintreffende Rohkakao wird im Kakaolager, einem trockenen, gut lüftbaren und mit Stapel- und Transportvorrichtungen versehenen Raume, aufbewahrt, in dem die Säcke, nach Sorten geordnet, auf- und nebeneinander geschichtet werden. Zur Verarbeitung wandert der

Kakao von dort zur Vorreinigungsanlage, in der mineralische, holzige und andere Beimengungen sowie zerbrochene und untaugliche Bohnen entfernt werden; häufig wird damit zugleich eine Trennung der Bohnen in 2 oder 3 Größenklassen verbunden.

Die Vorreinigungsmaschinen sind mit Sieben, Bürsten, Magneten und Windgebläse versehen und geben die gereinigten und nach Größen getrennten Kakaobohnen auf Laufbänder, auf denen ein Nachlesen mit der Hand erfolgt.

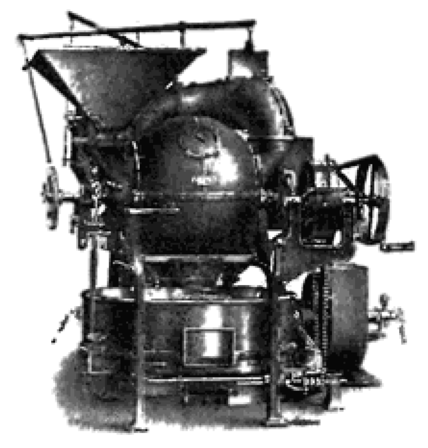


Abb. 87.
Kakaoröster von G. W. BARTH, Ludwigsburg (Württemberg).

Die vorgereinigten Bohnen gelangen zum Röster oder zur Darre, Einrichtungen, die eine Entfernung von Feuchtigkeit, eine Lockerung der Schalen und eine Verbesserung und Verstärkung des Aromas bezwecken. Je nach Art und Charakter der herzustellenden Erzeugnisse wird die Rösttemperatur zwischen 70 und 140° und auch die Röstdauer verschieden gewählt. In neuerer Zeit hat man das alte Verfahren, die Kakaobohnen vorher in Wasser einzuweichen, vereinzelt wieder aufgenommen.

Die Röster sind meist als Kugel- (Abb. 87), seltener als rotierende Zylinderröster ausgebildet und werden meist mit Koksverbrennungsgasen, die man durchstreichen läßt, seltener mittels Heißdampfschlangen erhitzt. Ist der gewünschte Röstgrad erreicht, was durch Temperaturmessung oder durch den Gewichtsverlust und mittels entnommener Proben festgestellt wird, so werden die Kakaobohnen aus dem Röster entfernt und sogleich abgekühlt. Trockendarren neuerer Bauart, die mit Heißluft betrieben werden, finden nur selten Verwendung.

Anschließend gelangen die gedarrten oder gerösteten Kakaobohnen in die Brech- und Reinigungsanlagen, deren Zweck die Entfernung von Samenschalen und Kakaokeimen und die Gewinnung von reinem Kakaokern in möglichst guter Ausbeute ist.

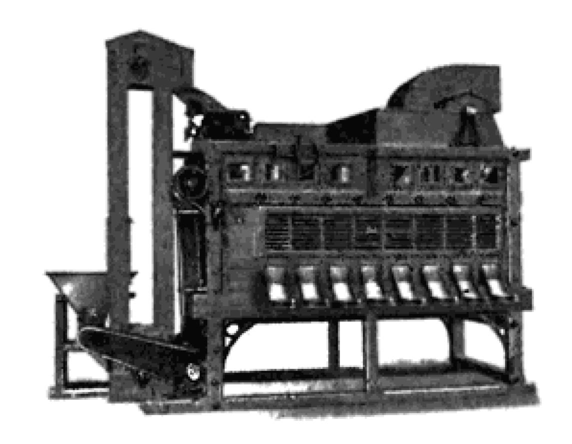


Abb. 88. Kakao-Brech- und -Reinigungsmaschine von HERM. BAUERMEISTER, Altona (Elbe).

Die Kakaobohnen-Brech- und -Reinigungsmaschinen (Abb. 88, 89) besitzen Brechwerke, die die Bohnen zu groben Stücken bei möglichst geringer Grusbildung zerbrechen. Man benutzt z. B. Walzenbrecher, die aus zwei gerippten Hartgußwalzen bestehen, oder Segmentbrecher, bei denen durch eine rotierende gezahnte Walze, die gegen ein feststehendes, in seiner Entfernung von der Walze veränderlich einstellbares Segment wirkt, die Bohnen zerbrochen werden. Das gebrochene Material wird durch Flachsiebe in mehrere Größen zerlegt; jede Korngröße wird für sich einem verstellbaren Saugluftstrom entgegengeführt und so in die schwereren Kerne und die leichter fortführbaren Schalen zerlegt. Kerne und Schalen verlassen die Maschine auf verschiedenen Seiten derselben und nach Korngrößen getrennt. Die Keime sind vorzugsweise in einer oder in zwei entsprechenden Kernkorngrößen enthalten und werden durch Keimauslesemaschinen, Trieure, möglichst restlos vom beigemengten Kakaokern gesondert. Da der in der Brechmaschine zugleich entstehende Kakaostaub und auch die Kakaoschalen noch verwertbare Kakaokernstückchen enthalten können, werden vielfach Nachreinigungsmaschinen benutzt.

Der geröstete, gebrochene und gereinigte Kakaokern, der sog. Kakaobruch, dessen Ausbeute etwa 75% des Rohkakaos beträgt, ist ein wesentliches Zwischenprodukt und bildet im gemahlenen Zustande die Kakaomasse; der Kakaobruch

wird jedoch nicht stets unmittelbar auf diese verarbeitet. Zur Herstellung von Schokolade wird der Kakaokern in manchen Betrieben oder für einzelne Schokoladensorten ohne vorherige Mahlung unmittelbar mit Krystallzucker gemischt, worauf diese Mischung zu Schokolade zerkleinert wird. Bei der Erzeugung alkalisierten („aufgeschlossenen") Kakaopulvers wird nicht stets die fertige Kakaomasse, sondern zuweilen schon der Kakaobruch mit Lösungen von Ammoniak oder Ammonium-, Kalium- oder Natriumcarbonat oder von Mischungen dieser Stoffe oder mit Magnesiumoxydbrei getränkt; der so behandelte Kakaobruch wird wiederum getrocknet oder geröstet und dann erst zu Kakaomasse vermahlen. Immerhin ist die Kakaomasse, die entweder auf Kakaopulver oder auf Schokolade weiterverarbeitet wird oder auch als solche in den Handel kommt, das Hauptzwischenerzeugnis der Kakaoverarbeitung. Die Vermahlung des Kakaokerns erfolgt entweder auf mehrfachen Steinmühlen oder auf Walzenmühlen, von welchen die warme Masse, deren vorher in den Zellen eingeschlossenes Fett frei wird, als braune, ölig-dickflüssige Masse abläuft. Beim Erkalten erstarrt die Kakaomasse zu glänzend-braunen Blöcken oder Tafeln.

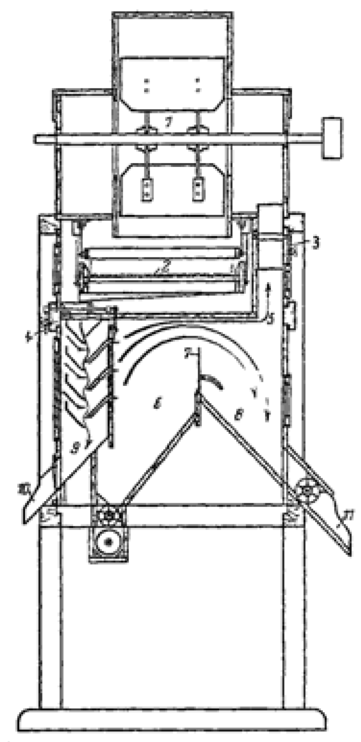


Abb. 89. Querschnitt durch Abb. 88. *1* Exhaustor; *2* Sortiersieb; *3* Regelung des Luftstromes im Windkanal; *4* Regelung des Luftstromes in den Putzkästen; *5* Staub; *6* Expansionskammer; *7* Regelung des Luftstromes in *6*; *8* Schalenkammer; 9 Kerne; *10* Auslauf von *9*; *11* Auslauf der Schalen.

Die Kakao-Steinmühlen (Abb. 90) sind in Anlehnung an die älteren Getreidemühlen als Oberläufer-Drillings- oder Vierlings-Mühlen ausgebildet; die am Umfange der Steine austretende Kakaomasse wird der mittleren Aushöhlung des nächsten und zugleich größeren Steines zugeführt. Zur Zeit baut man fast ausschließlich Walzenmühlen (Abb. 91, 92), bei denen der Kakaokern durch Riffelwalzen mit anschließenden glatten Walzen zunächst zu einer flüssigen Masse zerkleinert wird, die dann auf einer weiteren Reihe schnelllaufender Stahlwalzen zu hoher Feinheit zerrieben wird. Seit der erst vor einigen Jahren erfolgten Einführung besonders harter Walzen mit hoher Umdrehungszahl sind die Walzenmühlen den Steinmühlen überlegen.



Abb. 90.
Drillingskakaomühle mit mechanischer Einlaufregulierung von J. M. LEHMANN, Dresden-A.

Herstellung der Schokolade. Sofern man nicht die Mischung von Kakaobruch und Zucker verarbeitet, wird flüssige Kakaomasse mit Staubzucker gemischt. Für beide Zwecke dienen die sog. Melangeure (Abb. 93 und 94), mit Gas oder Dampf heizbare Mischmaschinen, die sich von den ähnlichen Kollergängen dadurch unterscheiden, daß bei den ersteren die Läufer sich wohl um ihre Achse drehen, aber nicht fortbewegen und sich statt dessen die Bodenplatte dreht. Wird von Kakaomasse und Staubzucker ausgegangen, können auch Knetmaschinen zum Mischen

dienen. Geht man von Kakaobruch und Krystallzucker aus, so erfolgt in den Melangeuren nicht nur die Mischung, sondern auch die erste Zerkleinerung zu einer

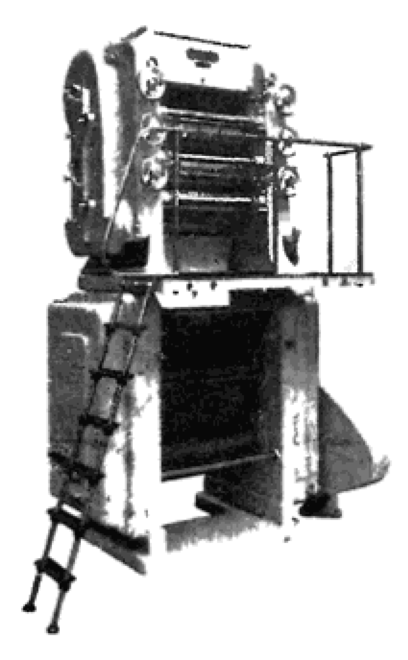


Abb. 91. Kakaowalzenmühle von GEBR. BÜHLER G. M. B. H., Dresden-A.

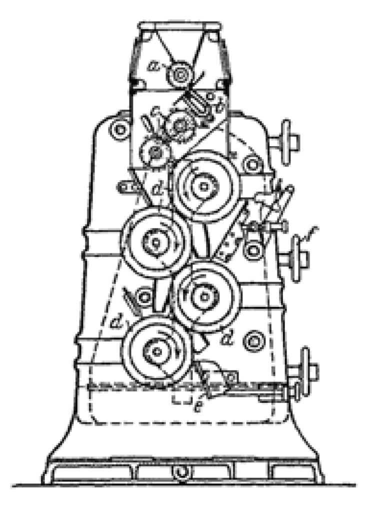


Abb. 92. Querschnitt durch eine Kakaowalzenmühle von HERM. BAUERMEISTER, G. M. B. H., Altona (Elbe).

a Zuführungswalze; *b* Magnet; *c* Vorbrechwalze; *d* Mahlwalze; *e* Abstreicher; *f* Stellvorrichtung.

dickflüssigen, noch grobe Teilchen enthaltenden Masse. An das Mischen schließt sich das Feinwalzen der Masse auf Walzenstühlen (Walzwerken) (Abb. 95, 96) an.

Früher benutzte man vorwiegend Granitwalzen; dann wetteiferten langere Zeit hindurch Stahl- und Porzellanwalzen miteinander, bis die ersteren jetzt endgültig Sieger geblieben sind. Das Wesen

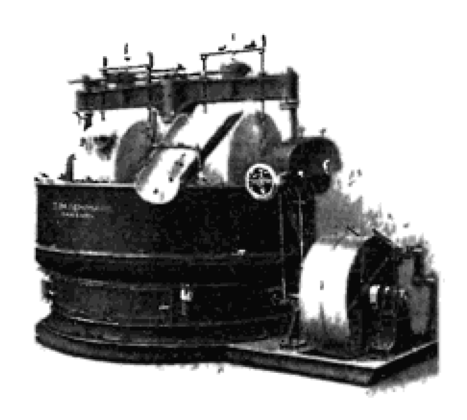


Abb. 93. Melangeur von J. M. LEHMANN, Dresden-A.



Abb 94. Große Schokoladen-Mischmaschine im Betrieb (GEBR. STOLLWERCK A. G., Köln).

der meist mit 3—6 Walzen versehenen Walzenvorrichtungen besteht darin, daß die Walzen sich zwar gleichsinnig, aber mit verschiedener Geschwindigkeit und unter verstellbarem Druck aneinander vorbeireiben, wobei die zwischen das erste Walzenpaar eingesogene Masse nach der Zerkleinerung auf der schneller laufenden Walze als dünne Schicht haften bleibt; die Masse wird von Walze zu Walze feiner zerrieben und schließlich von der letzten Walze durch ein Abstreichmesser abgenommen und der meist fahrbaren Auffangvorrichtung zugeführt. Zur Erreichung sehr hoher Feinheitsgrade muß der

Vorgang je nach der Leistungsfähigkeit der Vorrichtungen ein oder mehrere Male wiederholt werden. Neuerdings versucht man sogar durch einmaligen Durchgang durch eine Walzenmühle die genügende Feinheit zu erreichen; auch hat man Knetmaschinen, die mit Kakaomasse und Staubzucker beschickt werden, unmittelbar mit diesen Walzvorrichtungen verbunden (Abb. 95)

Die Schokoladenmasse wird durch das Walzen nicht etwa dünnflüssiger, sondern infolge noch nicht erforschter (molekularer, mit Zerstörung innerer Gleitflächen verbundener?) Vorgänge zunächst trockener und erhält ihre Beweglichkeit erst nach längerem Stehen in der Wärme, leichter noch durch gleichmäßige Bewegung zurück.

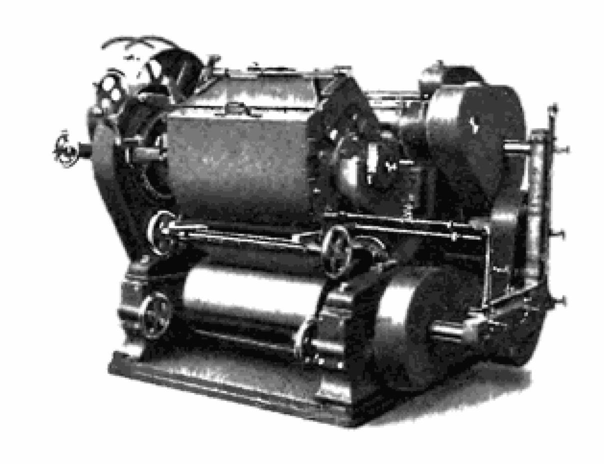


Abb. 95.
Schokoladen-Walzwerk in Verbindung mit heizbarer Knet- und Mischmaschine von HERM. BAUERMEISTER G. M. B. H., Altona (Elbe).

Die feingewalzte Schokoladenmasse überläßt man in Wärmekammern der Ruhe oder bringt sie sogleich oder nach einiger Zeit in Vorrichtungen, in denen die erwärmte Masse einer andauernden Hin- und Her- oder Kreisbewegung unterworfen wird. Diese Behandlung wird zuweilen durch Vakuumanwendung unterstützt. Die Bewegung in der Wärme bewirkt ein Dünnflüssigerwerden der Masse, eine Entfernung noch vorhandener Feuchtigkeit und einzelner Geruchstoffe und eine allmähliche Veränderung des Aromas.

Diese Conchieren genannte Behandlung erfordert einen Fettgehalt der Masse von wenigstens etwa 30%; sie führt zu den Schmelz- (oder Fondant-) Schokoladen und ist seit mehreren Jahrzehnten, von der Schweiz herkommend, eingeführt. Zunächst bediente man sich dazu allgemein der Längsreibmaschinen (Abb. 97, S. 310) oder Conchen, Vorrichtungen, die sich vom altmexikanischen Reibstein herleiten. Es sind Tröge von etwa 250 *kg* Fassung mit muschelartig gekrümmtem Boden, in denen die Masse unter gleichzeitiger Erwärmung auf 70–90° mehrere Tage hindurch mittels einer hin und her gehenden Steinwalze bewegt wird. Daneben werden seit längerer Zeit Rundreibemaschinen benutzt, die kollergangähnlich sind. Neuerdings führen sich andere Vorrichtungen mit ebenfalls kreisförmiger Bewegung eines Rührwerkes ein, wobei die Wirkung durch Vakuum unterstützt wird (Abb. 98, 99, S. 310) und daher schneller eintritt. Alle diese Vorrichtungen bezwecken eine Verfeinerung der Schokoladenmasse und die Erzeugung leichterer Schmelzbarkeit und eines besonderen Aromas. Art und Dauer der Behandlung sind abhängig von dem Röstgrad des benutzten Rohkakaos, dem Fettgehalt der Schokoladenmasse und der erstrebten Geschmacksrichtung.



Abb. 96. Schokoladen-Walzenstühle im Betrieb (GEBR. STOLLWERCK A. G., Köln).

Neben den nur aus Kakao und Zucker bestehenden Schokoladen sind zahlreiche zusammengesetzte Schokoladen gebräuchlich, unter denen Milch- und Sahne- (Rahm-) Schokoladen eine große Bedeutung haben. Den Milchzusatz, der in einem früheren oder späteren Stadium der Verarbeitung erfolgen kann, erhalten

sie meist in Form von Trockenmilch oder Trockensahne (-Pulver), seltener als Kondens- oder Blockmilcherzeugnisse. Nuß- und Mandelschokoladen enthalten Haselnüsse oder Mandeln entweder in Stücken oder in feingeriebener Form; Fruchtschokoladen entstehen unter Zusatz von Früchten, Fruchtsäften oder Fruchtmassen; Kaffeeschokoladen werden feinzerkleinerte Kaffeebohnen zugefügt. Auch andere Zusätze, z. B. Eigelb, Erdnüsse, Kokosnüsse u. a., sind zulässig, wenn die Schokolade entsprechend der Art dieses Zusatzes bezeichnet wird. Überzugsschokoladen sind besonders fettreich und enthalten oft geringe Mengen von Nüssen oder Mandeln.

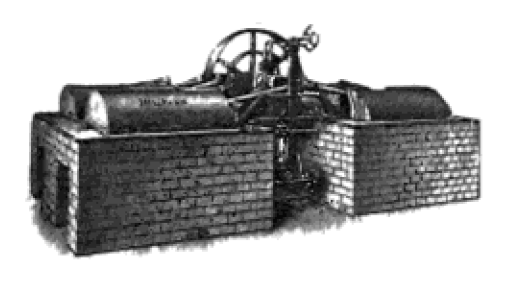
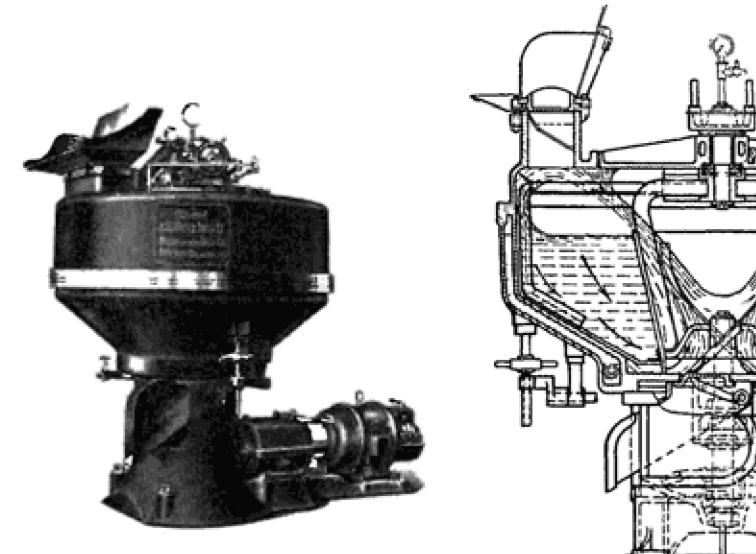


Abb. 97. Conche von J. M. LEHMANN, Dresden.

Die fertigen Schokoladen werden in Blöcke, Riegeln, Tafeln, Täfelchen, Plätzchen und viele andere Formen gebracht oder zu Hohl- oder Vollfiguren geformt. Damit die Schokolade außen Glanz und innen einen guten gleichmäßigen Bruch erhält, muß beim Festwerden jede Entmischung der Masse und das Auskrystallisieren der schwerer schmelzbaren Kakaobutteranteile verhütet werden. Daher ist es erforderlich, daß die zu formende Schokoladenmasse gut durchgearbeitet und auf einen Wärmegrad (etwa 30°) gebracht wird, der über dem (für den Ruhezustand geltenden) Erstarrungspunkt und unter dem Schmelzpunkt der Kakaobutter liegt, worauf schnelle



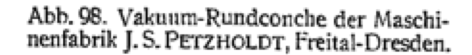


Abb. 98. Vakuum-Rundconche der Maschinenfabrik J. S. PETZHOLDT, Freital-Dresden.

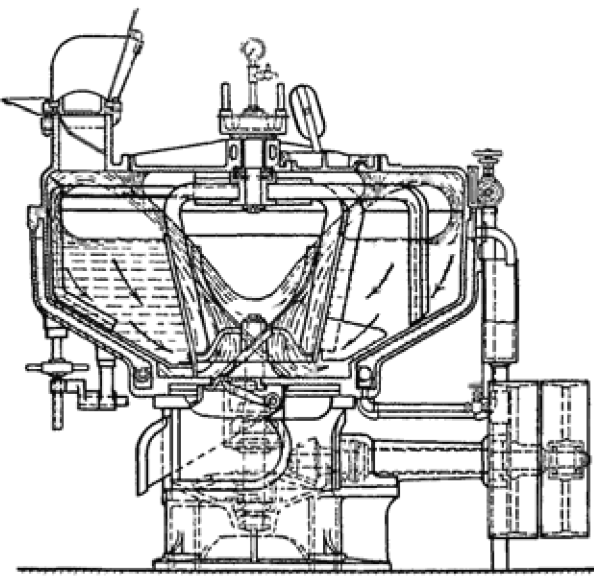


Abb. 99.
Querschnitt von Abb. 98.

Abkühlung zu erfolgen hat. Diesen Zustand erhält die Masse durch Temperiermaschinen, bei denen sie entweder in einem Doppelwandkessel gerührt oder über ein System von Hohlwalzen geführt wird, die von Wasser verschiedener Wärme durchflossen werden (Abb. 100). Sie wird zwecks Formung in Tafeln alsdann durch Teil- oder Abfüllmaschinen (Abb. 101) in bestimmter Gewichtsmenge in Metallformen gefüllt, die zunächst über eine Klopfbahn geführt werden. Hier wird durch Rütteln erreicht, daß die Masse die Formen scharf ausfüllt und die eingeschlossenen Luftblasen verliert. Für die Formung kleinerer Teile und der Figuren dient eine Anzahl

besonderer Vorrichtungen. An die Füllung der Formen schließt sich zunächst die Abkühlung in Kühlschränken oder auf Kühlbahnen mit einer Luftwärme von etwa 10° an; dann werden die Tafeln durch Klopfen aus den Formen entfernt und mittels besonderer Maschinen verpackt. Die Umhüllung erfolgt mit Blattzinn, Blattaluminium, Ceresinpapier in einfacher oder mehrfacher Lage und mit einer bedruckten Papierhülle.

Zur Herstellung von gefüllten Schokoladen, Pralinen u. dgl. werden die hauptsächlich aus Zuckermasse, Nüssen oder Mandelkernen bestehenden Einlagen mit Überzugsschokolade überzogen; dies erfolgt entweder im Handbetriebe (auf Gabeln aufgespießt) oder mittels besonderer Überziehmaschinen. In diesen werden die Einlagen, auf einem Gitter liegend, von der dünnflüssigen Schokoladenmasse überflossen, worauf sie auf einem glatten endlosen Bande durch eine Kühlbahn geführt werden.

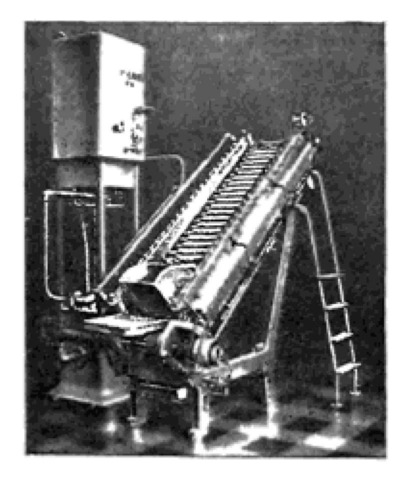


Abb. 100.
Schokolade-Temperiermaschine von J. M. Lehmann, Dresden-A.

Herstellung des Kakaopulvers. Sie geht von der Kakaomasse aus; diese kann entweder aus alkalisiertem Kakaobruch gemahlen oder auch unbehandelt sein und unbehandelt bleiben; sie kann auch noch mit Lösungen von Ammonium-, Kalium- oder Natriumcarbonat gemischt und dann wieder von den flüchtigen Stoffen (Wasser, Ammoniak, Kohlensäure) befreit werden. Endlich kann eine solche Behandlung auch noch nach dem Abpressen des Fettes an den Preßkuchen vorgenommen werden. Zuweilen begnügt man sich mit einer Wasserdampfbehandlung. Am gebräuchlichsten sind z. Z. Kakaopulver aus Kakao, der mit Pottasche behandelt ist; in geringerem Umfange werden Kakaopulver mit Ammoniumcarbonat- und ohne Chemikalienbehandlung genossen. Diese oft unsachlich bekämpfte sog. „Aufschließung“, die irrigerweise auch Löslichmachung genannt wird, erzielt durch

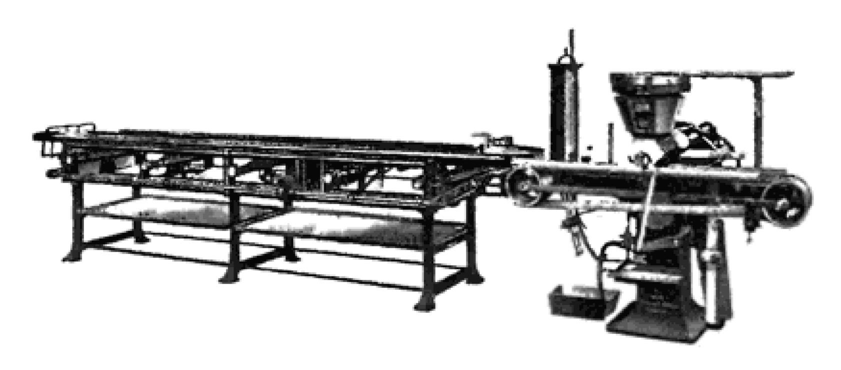


Abb. 101. Teil- und Abfüll- (Eintafel-) Maschine (rechts) nebst Klopfbahn (links) von Rich. Gaebel, Dresden A.

die teilweise Abstumpfung der Säure und die Veränderung von Gerb- und anderen Geschmacks- sowie von Geruchstoffen besondere Eigenschaften, die dem Kakaopulver zu seiner Beliebtheit verholfen haben und seitens der Mehrheit der Verbraucher auch heute noch angenehm empfunden werden. Die Wirkung der genannten Behandlung tritt, außer durch die Geschmacks- und Geruchsveränderung, besonders durch die Verdunkelung der Farbe des Pulvers und seines wässerigen Auszuges, durch die Erhöhung der Viscosität des Kakaogetränkes und — sofern Alkalien oder Magnesia verwendet sind — durch die Vermehrung der Asche um etwa 2—3,5%

und die Erhöhung ihrer Alkalität in Erscheinung. Das Fett wird nicht einmal in seinem Gehalte an freien Fettsäuren verändert. Die Vorgänge bei der Alkalisierung sind im übrigen weder chemisch noch physikalisch erforscht.

Zur Kakaopulvergewinnung wird die Kakaomasse in dampfgeheizten hydraulischen Topfpressen (Abb. 102) bis zu mehreren Stunden einem Druck von 300 bis 500 *Atm.* ausgesetzt, wobei der größere Teil der Kakaobutter abläuft. Die Kakaopreßkuchen werden in Kuchenbrechern oder in Melangeuren vorzerkleinert und dann zwischen Walzen oder in Schlagkreuzmühlen (vgl. Abb. 48, Bd. V, 191) völlig zerrieben. Nach der Abkühlung in Vorrichtungen verschiedener Art (Abb. 103) wird das Pulver der Sichtung mittels Wind- oder Gazesichter (Zylinder- oder Plansichter) (s. Getreideverarbeitung, Bd. V, 705) unterworfen.

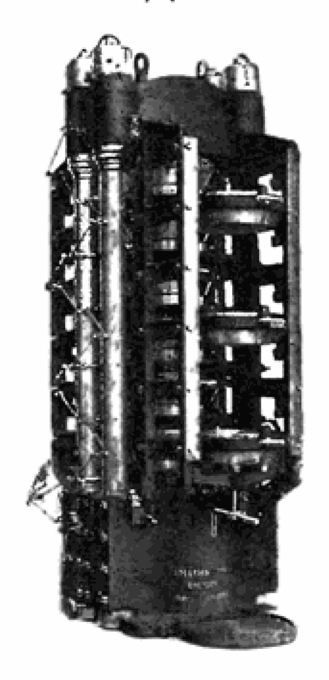


Abb. 102.
Große hydraulische Kakaopresse von J. M. Lehmann, Dresden-A.

Man muß berücksichtigen, daß das Kakaopulver aus feinen, mit Kakaobutter überzogenen Teilchen besteht, die durch das Fett leicht miteinander verklebt werden können. Die Wärmeverhältnisse und die mechanische Bearbeitung beim Pulvern und Sichten sind daher von beträchtlichem Einfluß auf die Farbe und die Feinkörnigkeit des Kakaopulvers, ohne daß die so erzielbaren Unterschiede das aus dem Kakao bereitete Getränk zu beeinflussen brauchen. Für das Getränk ist wesentlich die benutzte Rohkakaomischung und die Behandlung der Kakaomasse, die Feinheit ihrer ursprünglichen Mahlung und der Grad der Entfettung. Doch auch diese Verhältnisse sind wissenschaftlich noch wenig klargestellt; einfach ist dies nicht; denn das Kakaogetränk ist gleichzeitig eine echte und eine kolloidale Lösung, eine Emulsion und eine Suspension, und zeigt anscheinend durch gegenseitiges Einwirken von Eiweiß- und Gerbstoffen Flockungserscheinungen. Bei dieser Sachlage soll man an die Frage der Zweckmäßigkeit der Alkalisierung und der dabei anzuwendenden Alkalimengen nicht von theoretischen Erwägungen, sondern von praktischen Erfahrungen aus herangehen; diese sprechen für das gesundheitlich durchaus einwandfreie Verfahren. Es kommt noch der Vorteil hinzu, daß so jedem Verbraucher einerseits in Kochschokolade, andererseits in Kakaopulver zwei völlig verschiedenartige Kakaoerzeugnisse zur Bereitung von Warmgetränken zur Verfügung stehen.

Die Kakaobutter wird lediglich durch Filtration oder Absetzenlassen geklärt und dann zu Blöcken erstarren gelassen; diese dienen teils bei der eigenen Schokoladenfabrikation, teils kommen sie in den Handel.

Das wichtigste Abfallerzeugnis der Kakaoverarbeitung sind die Kakaoschalen. Infolge Beimengung von Kakaokernteilchen ist ihr durchschnittlich 3–6% betragender Fettgehalt häufig erhöht. Die Kakaoabfälle werden in Extraktionsapparaten entfettet und dann auf Theobromin verarbeitet, welches teils als Arzneimittel, teils zur Coffeinherstellung dient. Die Kakaoschalenrückstände lassen sich als Düngemittel verwerten. Die Verwendung der Kakaoschalen als Futtermittel hat sich trotz ihres Nährwertgehaltes nur wenig eingeführt.

Kakao und Schokolade dienen auch als Grundlage für zahlreiche medizinische und diätetische Erzeugnisse und Nährpräparate. Von diesen seien Eichelkakao und Haferkakao genannt.

Eigenschaften und chemische Zusammensetzung. Vorgänge bei der Verarbeitung. Kakaobohnen haben ein Gewicht von durchschnittlich 1,1–1,5 *g*, eine Länge von 18–30 *mm*, durchschnittlich von 22 *mm*; die Schalen machen 12–15%, die Keime etwa 0,8% des Gewichtes aus. Der Kern enthält etwa 5% Wasser, 50–56% Fett, 13–15% Eiweiß, 1–2% Theobromin (nebst wenig Coffein), 8–10% Stärke, 5% Rohfaser, 3–5% Gerbstoffe und 2,3–4,5% Mineralstoffe; der Rest besteht aus organischen Säuren, Aromastoffen und anderen Stoffen unbekannter Art. Die Zusammensetzung von Kakaomasse ist unter Berücksichtigung des etwas geringeren Wassergehaltes (2–3%) fast die gleiche. Schokoladen bestehen aus

Kakaomasse und Zucker und meist einem Kakaobutterzusatz. Speiseschokoladen enthalten wenigstens 35% Kakaomasse und 40 bis höchstens 60% Zucker. Ihr Gesamtgehalt an Fett, herrührend aus der Kakaomasse und der zugesetzten Kakaobutter, beträgt 22—37%. Überzugsschokoladen, von denen größere Flüssigkeit verlangt wird, enthalten 35—45% Fett. Milchschokoladen enthalten mindestens 10% Kakaomasse, 25—40% Gesamtkakaobestandteile (Kakaomasse + Kakaobutter), 12,5—25% Milchtrockenmasse und nicht über 60% Zucker. Die chemische Zusammensetzung der Schokoladen schwankt also mit ihrem jeweiligen Mischungsverhältnis. Zusatz von Fremdfetten und von extrahierter Kakaoabfallbutter ist nicht zulässig. Kakaopulver ist Kakaomasse, der die Hauptmenge des Fettes entzogen ist. Schwach entölte Kakaopulver enthalten 21—30%, stark entölte 10—19% Fett. Der Wassergehalt liegt zwischen 4 und 9%. Entsprechend der Entziehung von Fett sind die übrigen Bestandteile der Kakaomasse im Kakaopulver in größerer Menge vorhanden. Dazu kommt meistens eine Vermehrung der Mineralstoffe durch Alkalien, die im aufgeschlossenen Kakaopulver als organische Salze enthalten sind.

Die Eigenschaften der Kakaobutter, von der in Kakaomasse etwa 55%, in Schokoladen meistens 27—35% und in Kakaopulver meistens 15—25% enthalten sind, haben weitgehenden Einfluß auf die Eigenschaften aller Kakaoerzeugnisse. Kakaomasse ist Kakaobutter, in der die Nichtfettstoffe des Kakaos (Zellbruchstücke, Stärkekörner, Protein- und Gerbstoffklümpchen u. s. w.) als Suspension fein verteilt sind. Bei Schokoladen sind außerdem die kleinen Zuckerkrystallbruchstücke im Fett verteilt. Kakaopulver besteht aus den fein zerkleinerten Zellbruchstücken des Kakaos, die mit Kakaofett überzogen und durchsetzt sind. Infolgedessen bedingen die physikalischen Eigenschaften der Kakaobutter das Verhalten der Kakaoerzeugnisse wesentlich. Kakaobutter ist ein hellgelbes, bei gewöhnlicher Temperatur sprödes Fett, das bei etwa 32—33° flüssig wird und bei etwa 33—35° klar schmilzt. Trotz ihrer Härte bei gewöhnlicher Temperatur zergeht sie (und daher auch fettreiche Schokolade) im Munde leicht. Bei Lichtabschluß ist Kakaobutter sehr haltbar. Sie besitzt milden aromatischen Geschmack und Geruch. Kakaobutter enthält an Fettsäuren etwa 35% Öl-, 3% Linol-, 25% Palmitin- und 32% Stearinsäure, die zu gemischten Glyceriden gebunden sind, unter denen Monooleoglyceride überwiegen.

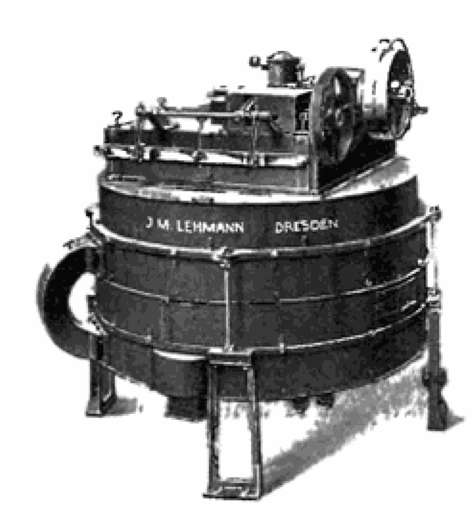


Abb. 103. Kakaopulver-Kühlmaschine von J. M. LEHMANN, Dresden-A.

Der hohe Gehalt und das günstige Mischungsverhältnis der Kakaowaren an Eiweiß, Fett, Kohlenhydraten und Mineralstoffen bedingen zusammen mit dem Gehalt an milde anregendem Theobromin, mit der Haltbarkeit, der leichten und verschiedenartigen Genußfähigkeit und mit ihrem Wohlgeschmack den Wert der Kakaoerzeugnisse als Nahrungs- und Genußmittel.

Der wichtigste und der Untersuchung am leichtesten zugängliche Vorgang bei der Kakaoverarbeitung ist die Zerkleinerung, die jetzt vorwiegend mittels Stahlwalzen erfolgt; der Teilchendurchmesser des Kakaopulvers und der Zell- und Zuckerkrystallbruchstücke in Schokolade liegt unter 50 μ, bei gut verarbeiteten Erzeugnissen bezüglich der Hauptmenge unter 25 μ und großenteils sogar unter 10 μ. Ferner spielen Mischungsvorgänge und mechanische Bearbeitung in warmem Zustande bei Schokolade eine Rolle. Schwankungen des Wassergehaltes zeigen sich als Wasserverlust beim Rösten der Kakaobohnen und beim Conchieren der Schokolade, als Wasseraufnahme beim Lagern des Kakaopulvers. Die chemischen Vorgänge, die vor allem in Veränderung, Neubildung und Verflüchtigung verschiedener Geruchs- und Geschmacksstoffe und in Veränderung der Gerb- und Eiweißstoffe u. a. bestehen und durch starke Röstung der Bohnen, langdauerndes Erhitzen der Schokoladenmasse und noch mehr durch die Alkalienbehandlung bei der Kakaopulverherstellung bewirkt werden, sind nicht aufgeklärt. Sind doch trotz zahlreicher Versuche die Natur und die Beziehungen der Kakaofarb- und Gerbstoffe untereinander und zu anderen Bestandteilen noch nicht sicher ermittelt. Infolgedessen stützt sich die Kakaopulver- und Schokoladenherstellung fast ausschließlich auf praktische Erfahrungen, nicht auf wissenschaftliche Forschung; diese hat sich bisher vorzugsweise mit Untersuchungsverfahren zum Zwecke des Nachweises von Verfälschungen und der Ermittelung der gröberen Zusammensetzung beschäftigt.

Wirtschaftliches. Die Industrie gliedert sich in die eigentlichen Kakao- und Schokoladenfabriken und in die Schokoladenwarenfabriken. Unter ersteren werden die von der rohen Bohne an arbeitenden Betriebe verstanden. Diese stellen in ihrer Mehrzahl sowohl Kakaopulver als auch Schokolade her und verwerten die bei der Erzeugung des ersteren gewonnene Kakaobutter bei der Herstellung der letzteren. Der Kakaobutterüberschuß gelangt, soweit er nicht für kosmetische und medizinische Zwecke verbraucht wird, zur Ausfuhr. Die meisten dieser Betriebe erzeugen außerdem Pralinen und andere Schokoladenwaren. Die Schokoladenwarenfabriken beziehen zu gleichem Zwecke ihren Bedarf an Kakaomasse, Kakaobutter oder auch an fertiger Schokolade von Fabriken der ersteren Art. Die Anfänge aller dieser Betriebe sind großenteils auf Konditoreien und Zuckerbäckereien zurückzuführen, aus denen sich bei günstiger Lage zum Rohkakao- oder auch zum Zuckerbezuge oder zu Stellen großen Verbrauches kleinere, mittlere und große Betriebe entwickelt haben. Bei den Kakao- und Schokoladenfabriken wird die weitere Entwicklung zugunsten der Großbetriebe erfolgen, während bei der verarbeitenden Industrie auch Mittelbetriebe lebensfähig bleiben werden. Hauptstandorte der deutschen Industrie sind Dresden, Hamburg, Herford, Köln, Leipzig, Magdeburg u. a.; in Süd- und Ostdeutschland sind die Betriebe vereinzelter. Die Kakao- und Schokoladenindustrie wird durch den Verband Deutscher Schokolade-Fabrikanten e. V., Sitz Dresden, gegründet 1877, vertreten; die Vereinigung Deutscher Zuckerwaren- und Schokolade-Fabrikanten e. V., Sitz Würzburg, gegründet 1901, vertritt in erster Linie die Zuckerwaren- und Schokoladenwarenindustrie.

Kakaobohnen-Welternte und Verbrauch Deutschlands.

	Kakaobohnen-Welternte t	Kakaoeinfuhr Deutschlands t	Anteil Deutschlands am Weltverbrauch %	Kakaoverbrauch Deutschlands je Kopf der Bevölkerung g
1840	–	–	–	10
1880	–	2250	–	55[1]
1890	–	6 250	–	130[2]
1900	102 100	19 240	18,8	280
1910	219 600	43 940	20,0	675
1920	369 600	45 060[3]	12,2[3]	760[3]
1928	513 800	75 400	15,8	1200
1929	537 100	79 740	14,5	1260

[1] Jahresdurchschnitt 1871–1885. – [2] Jahresdurchschnitt 1886–1895. – [3] Herabgedrückt durch Nachkriegsverhältnisse.

Kakaobohnen-Welternten und ihre Verteilung auf Einzelanbaugebiete.

	1894 t	1903 t	1913 t	Jahresdurchschnitt 1919–1923 t	Jahresdurchschnitt 1924–1928 t
Gesamt-Welternte	69 100	126 500	253 600	414 200	495 300
Goldküste	9	2 300	51 300	159 100	220 000
Brasilien	10 100	20 900	29 800	55 000	68 600
Lagos	0	300	3 700	25 400	39 900
Ecuador	19 600	23 000	39 000	40 000	24 650
Trinidad	10 300	13 800	21 800	29 800	24 300
Dominikanische Republik . .	2 000	7 800	19 500	22 200	23 150
Venezuela	6 900	12 600	17 100	21 300	17 800
San Thomé	6 100	22 500	36 300	26 200	17 000
Übrige Gebiete	14 000	23 300	35 100	35 200	59 900

Verbrauch verschiedener Länder an Kakaobohnen.

	1913 t	1923 t	1928 t
Vereinigte Staaten von Nordamerika .	67 600	177 000	163 200
Deutschland	52 500	51 500	75 400
Großbritannien	27 600	50 600	56 500
Niederlande	30 000	39 100	47 400
Frankreich	27 800	38 300	34 000
Schweiz	10 200	5 600	8 800

Rohkakaopreise in RM., unverzollt je 50 *kg* ab Hamburger Lager.

	Jahres-durchschnitt 1913	Jahres-durchschnitt 1923	Ende Dezember 1927	Ende Dezember 1928	Ende Dezember 1929
Akkra, good fermented . . .	61[1]	36	62	50	43
Bahia superior	67	40	68	52	48
San Thomé, fein	65	40	68	52	45
Plantation Trinidad	71	49	72	62	60
Arriba superior (Sommer-) .	72	50	93	68	95
Venezuela, gefärbt[2]	–	bis 125	bis 125	bis 120	bis 120

[1] Damalige Ware war „kurant Akkra" und geringwertiger als die Nachkriegsware. – [2] Zeigt große Qualitäts- und entsprechende Preisunterschiede.

Der Rohkakao-Einfuhrzoll beträgt 35 RM. je 100 *kg*.

Literatur: Ein allen Anforderungen genügendes Handbuch der Kakaoverarbeitung fehlt. C. HARTWICH, Die menschlichen Genußmittel. Leipzig 1911. – PAUL ZIPPERER, Die Schokoladenfabrikation. 4. Aufl., bearbeitet von H. SCHAEFFER und SCHRÖDER. Berlin 1924. – TR. ZELLER, Kakao. Hamburg 1925. – E. LUHMANN, Kakao und Schokolade. 2. Aufl., bearbeitet von H. FINCKE, Leipzig 1927. – A. LAESSIG, Die Grundelemente der Kakao- und Schokoladenfabrikation. Dresden 1928. – H. FINCKE, Die Kakaobutter und ihre Verfälschungen. Stuttgart 1929. – Eine die Weltliteratur umfassende Bibliographie des Kakaos von H. FINCKE, in „Kazett", Jahrgänge 1925/26, 1927/28.

Zeitschriften: GORDIAN, Ztschr. f. Kakaowirtschaft und Kakaostatistik. Hamburg, seit 1895. – Tropenpflanzer (nebst Beiheften), Berlin, seit 1898. – Kazett, Kakao- und Zuckerwaren-Industrie-Fachblatt. Dresden, seit 1912. – Deutsche Schokoladen-Zeitung, Berlin-Lichterfelde, seit 1921.

Heinrich Fincke.

Kakodylpräparate s. Bd. I, 600.

Kaliclora (QUEISER & Co., Hamburg), Zahnpaste, die Kaliumchlorat enthält.

Dohrn.

Kaliindustrie. Unter den Grundstoffen, die die feste Erdrinde aufbauen, nimmt nach HUGO ERDMANN das Kalium mit 2,4% die achte Stelle ein; es behauptet also im Haushalt der Natur einen hervorragenden Platz. Unter den vielen kalihaltigen Mineralien steht der Kalifeldspat mit 16,9% K_2O als einer der Hauptbestandteile des Granits an erster Stelle. Gleichsam aufgearbeitet findet sich Kalium im Meerwasser; in den Ozeanen ist in 1 m^3 etwa 0,6–0,7 *kg* KCl enthalten, im Toten Meer dagegen etwa 12,5 *kg*. Im Leben der organischen Natur spielt das Kali eine vielgestaltige Rolle. Für den Tierkörper ist sie noch nicht einwandfrei festgelegt. Das Kali steht anscheinend im Zusammenhang mit oxydativen Zellvorgängen, so dem Zuckerabbau, ist unentbehrlich für die Atmung der roten Blutkörperchen, für die Muskelarbeit u. s. w. Es wird im Gegensatz zum Natrium von den Pflanzen in hoher Konzentration gestapelt, und Kali ist für die Pflanzen einer der wichtigsten Nährstoffe, so daß ein kalifreier Boden absolut unfruchtbar und allem organischen Leben verschlossen bleiben müßte. Auf die industrielle Wichtigkeit der Kaliverbindungen wird im nachstehenden zurückzukommen sein.

Bei aller Vielseitigkeit der natürlichen Kaliquellen ist deren Ergiebigkeit im allgemeinen gering. Kaliumsilicatgesteine sind schwer und nur mit schlechten Ausbeuten zu verarbeiten. Die Aschen von Holz und anderen pflanzlichen Stoffen sind kaum je reichlich genug zu gewinnen, um großen Kalibedarf zu decken, zumal der Boden durch die Entziehung dieser Kalimengen unfruchtbar gemacht wird. Dasselbe gilt vom Wollschweiß und anderen kalihaltigen tierischen Absonderungen sowie von den Industrieabfällen (Zementindustrie und Hochöfen). Auch die Gewinnung des Kalis aus Meerwasser kann sich vorerst nur in geringen Grenzen bewegen, wegen der dabei anfallenden großen Mengen anderer Salze. Für den Weltverbrauch entscheidende Bedeutung haben nur die sog. Kalirohsalze, d. s. die aus der Eintrocknung ehemaliger abgeschlossener Meeresteile entstandenen salzigen Niederschläge, die das Kali in einer verhältnismäßig leicht verarbeitbaren Form enthalten.

Wenn auch an vielen Stellen der Erde Ablagerungen von Kalisalzen beobachtet worden sind, wie z. B. in den Vereinigten Staaten, Chile, Abessinien, Spanien und Rußland (Solikamsk), so sind einstweilen selbst neben den einigermaßen ansehn-

lichen Vorkommen in Kalusz (Galizien) allein maßgebend die großzügigen Vorkommen von Kalirohsalzen in Deutschland (Prov. Sachsen, Anhalt, Hannover, Thüringen) und dem Elsaß, aus denen auf lange Zeiträume hin der Weltbedarf an Kali gedeckt werden kann (*Ztschr. angew. Chemie* **1913**, I, 724).

Die Kalirohsalze, d. h. im wesentlichen Gemenge von Sylvin, Carnallit, Kainit mit Steinsalz und Kieserit und unter Sammelnamen, wie „Carnallit", „Hartsalz", „Sylvinit", „Kainit", geordnet, gehören zum größten Teil geologisch der sog. Zechsteinformation an und sind in mehr oder weniger starken Lagen von meist 3–20 *m* Dicke, zuweilen aber auch viel mächtiger, teils flach ausgebreitet, teils mäßig oder steil aufgerichtet, eingebettet in oder aufgelagert auf mächtige Steinsalzmassive. Die für bergmännische Gewinnung in Betracht kommende Tiefenlage für Kalisalze beträgt etwa 200–1000 *m*.

Geschichtliches: Die technische Anwendung von Kalisalzen reicht weit zurück, wahrscheinlich bis in vorgeschichtliche Zeiten. Solange indessen Holzasche und Bengalsalpeter fast die einzigen Quellen für Kalisalze waren, konnte von deren Anwendung in großem Maßstabe keine Rede sein. Der Beginn einer eigentlichen Kaliindustrie in unserem Sinne ging von Staßfurt aus, wo beim Suchen nach Steinsalz im Jahre 1856 in einer Tiefe von 250 *m* zum ersten Male ozeanische Salzablagerungen angefahren wurden, die allerdings anfänglich für wertlos gehalten und als Abraumsalze bezeichnet wurden. Erst 5 Jahre später, 1861, entstand auf die Veranlassung von ADOLF FRANK die erste Fabrik zur Verarbeitung der Abraumsalze, der bald ähnliche Anlagen folgten, so daß die Carnallit-Förderung in sehr schnellem Tempo von 23 000 *dz* für 1861 auf über 1 Million *dz* für 1865 stieg. Inzwischen hatte JUSTUS V. LIEBIG 1865 auf die Bedeutung der Kalisalze für die künstliche Düngung hingewiesen. Die Anwendung von Carnallit führte anfänglich zu Mißerfolgen, und erst der im Jahre 1865 aufgeschlossene Kainit leitete rasch ansteigend die Bewegung ein, die – gefördert durch einsichtige Landwirte, wie RIMPAU und SCHULTZ-LUPITZ, und treffliche Agrikulturchemiker, wie z. B. HELLRIEGEL, MAERKER, WAGNER u. s. w. – die Kalidüngesalze in immer wachsendem Maßstabe bis in die entferntesten Erdwinkel führte und heute die vornehmste Grundlage für die Entfaltung der Kaliindustrie bildet.

Es kann hier nur angedeutet werden, wie in mehr oder weniger schneller Folge die Erschließung neuer Kalifundstätten von Staßfurt aus über Aschersleben, Westeregeln, Nord- und Südharz, Hannover, das Werragebiet, Mecklenburg, ganz Mittel- und Norddeutschland mit einem Netz von Schachtanlagen überzogen hat, eine Entwicklung, der gegenüber der Absatz der Kalisalze nicht immer ausreichend standgehalten hat. Im ersten Jahrzehnt des 20. Jahrhunderts trat dann das Elsaß in die Reihe der Bewerber um den Kaliweltmarkt ein, und 1918 „übernahmen" die Franzosen 17 Schachtanlagen jenes Gebietes.

Nicht unerwähnt darf bleiben, daß bereits Anfang des 19. Jahrhunderts in Kalusz (Galizien) nicht unbeträchtliche Kalilager (Kainit und Sylvin) bergmännisch aufgeschlossen worden sind; eine Ausbeutung setzte erst 1867 ein; sie hat aber erst in neuester Zeit einige Bedeutung erlangt. 1912 wurden in Suria (Spanien) Kalilager aufgeschlossen, mit deren Inangriffnahme man 1922 begann, und 1926 nahm man die Förderung auf.

Alle weiteren im Auslande gefundenen Kaliablagerungen, selbst Solikamsk im westlichen Uralvorland mit seinem anscheinend ansehnlichen Vorkommen, sind für die Gegenwartsgeschichte noch ohne Bedeutung.

Vorkommen und Entstehung. Bald nach Entdeckung und Erschließung der „Staßfurter" Kalisalzlagerstätten im Jahre 1856/57 tauchten die wissenschaftlichen Fragen nach Vorkommen und Entstehung dieser Ablagerungen auf, ohne daß diese Fragen bis heute eine einigermaßen eindeutige und allgemein anerkannte Beantwortung gefunden hätten.

Es lag allerdings nahe, für die abgelagerten *Na*-, *K*-, *Mg*-Chloride und Sulfate ihr Herkommen aus dem Ozean zu vermuten, und schon in den Sechzigerjahren des 19. Jahrhunderts machte BISCHOF

den Versuch, die Mächtigkeit der aufgeschlossenen Einzelsalze in Vergleich zu setzen mit der mittleren Zusammensetzung der im Ozean enthaltenen Salze.

Wie immer in ähnlichen Fällen wurde die bis dahin nie beobachtete Erscheinung auf ganz besondere Vorbedingungen zurückgeführt, und man glaubte annehmen zu dürfen, daß nirgends sonstwo auf der Erde noch etwas Ähnliches vorgekommen sein könne, wie in Staßfurt. Nachdem man nun bald darauf im benachbarten Westeregeln ähnliche Aufschlüsse gemacht hatte, hielt man damit wieder das Vorkommen für endgültig abgeschlossen, wobei auch Konkurrenzfurcht der Vater des Gedankens gewesen sein mag.

In rascher Folge breitete sich der unterirdische Kalitümpel durch die Aufschlüsse in Aschersleben, Bernburg, Vienenburg, Wilhelmshall immer weiter aus, und nachdem die Gebiete von Hannover, vom Südharz, von der Werra hinzugekommen waren, mußte schon von einem Meer gesprochen werden, das zur Zeit des jüngeren Zechsteins einen großen Teil von Mitteldeutschland bedeckt haben mochte. Die Kenntnis der Ausläufer dieses Meeres streckte ihre Fühler immer weiter vor, bis in die Gebiete des Niederrheins im Nordwesten, des Oberrheins in Elsaß, Baden und nach Mecklenburg. Die Grenzen, die man im Jahre 1907 auf Grund der seinerzeit vorliegenden Aufschlüsse geglaubt hat ziehen zu dürfen, erweisen sich immer noch zu eng, nachdem neuerdings im fernen Osten in der Nähe des Ural (Solikamsk) ansehnliche Ablagerungen von Kalisalzen aufgeschlossen sind. Daß es sich im übrigen bei den norddeutschen Kalisalzlagern keineswegs um eine einzigartige Naturerscheinung als vielmehr um ein wenn auch bisher in seinen Ausmaßen unerreichtes Einzelvorkommnis gehandelt hat, beweisen die inzwischen an weit abgelegenen anderen Stellen der Erde aufgeschlossenen Kalilagerstätten in Spanien und Abessinien. In einem Punkte mögen alle Meinungen über die Genesis der Kalisalzablagerungen übereinstimmen, nämlich, daß die verschiedenen Salze der Hauptsache nach eingedicktem Ozeanwasser entstammen, und zwar in abgeschnürten Meeresteilen, die entweder vollkommen abgeschlossen vom Ozean verdunsteten oder in zeitweiliger oder stetiger Verbindung mit dem Ozean blieben und schließlich auch von den Landseiten her salzige Zuflüsse erhielten.

Ein vollkommen abgeschlossenes Meer mit der Anfangszusammensetzung der heutigen Ozeane müßte eine Anfangstiefe von etwa 23 000 *m* haben, um beim Eintrocknen eine Steinsalzschicht von 300 *m* bilden zu können. Wollte man aber selbst annehmen, daß die ursprüngliche Oberfläche des Binnenmeeres auf einen Bruchteil zusammengeschrumpft sein könne, und daß die inzwischen trockengelegten Salzablagerungen durch Regen in die verbliebenen Nester eingespült sein könnten, die wir durch Bohrungen und Schächte erschlossen haben, wie es sich die Wüstentheoretiker um WALTHER denken, so hätten die entstandenen Ablagerungen niemals die immerhin ziemlich einheitlich erscheinenden Vorkommen entstehen lassen können.

Demgegenüber ist die vor allem von OCHSENIUS mit großem Eifer verfochtene und von Späteren heftig befehdete sog. Barrentheorie durchaus geeignet, zwanglos sowohl die Mächtigkeiten wie auch die Zeitfolgen der Salzablagerungen zu erklären; nur muß man noch einen Schritt weiter gehen als OCHSENIUS, der nur eine zeitweise Überflutung der Barren annahm, die das Zechsteinmeer vom Ozean trennte.

Nimmt man eine ständige Verbindung mit dem Ozean an, so müßte bei einer Flächenausdehnung des Zechsteinmeeres von nur 150 000 km^2 und einer Jahresverdunstung von nur 2 *m* durch die hypothetisch anzunehmende Verbindungsstraße eine sekundliche Wassermenge von 9000 m^3 Ozeanwasser hindurchfließen; das wäre aber 47mal soviel Wasser, wie die Rhone 6 *km* oberhalb des Genfer Sees führt. Ein solcher Strom wäre wohl kaum der Versandung ausgesetzt und würde sich sicher durch die immerhin nicht allzulange Reihe von Jahrtausenden, die das Zechsteinmeer bestanden hat, durchsetzen.

Dem gemachten Einwand, daß Barrenmeere nur in der Phantasie ihrer Verfechter bestehen, ist leicht zu begegnen durch eine Umschau auf dem Erdglobus, der an vielen Stellen abgeschnürte Meeresteile zeigt, die in mehr oder weniger loser Verbindung mit den Ozeanen stehen. Vor allem sei hingewiesen auf das große europäisch-afrikanische Mittelmeer, das in der Straße von Gibraltar eine nur etwas zu tiefe Verbindung mit dem Ozean besitzt. Wäre diese Straße statt 15 *km* breit und bis zu 500 *m* tief auf einen Bruchteil dieser Zahlen dimensioniert, so müßte das Mittelmeer in absehbarer Zeit zu einer Ablagerung ähnlich dem Zechsteinmeer sich auswachsen, trotz der einmündenden großen Flüsse. Nach Lage der angegebenen Verhältnisse bleibt die Konzentration bei einer gewissen Höhe stehen, weil die *konz.* Wässer in der Tiefe der Gibraltarschwelle in den Ozean zurückkehren. Ein weiteres typisches Beispiel zeigt die Verbindung des Schwarzen Meeres mit dem Marmarameer durch die Straße des Bosporus. Hier findet ebenfalls wegen des zu großen Querschnittes der Verbindung ein Ausgleich der Wässer statt, u. zw. im umgekehrten Sinne, d. h. auf dem Boden des Bosporus fließt das konzentriertere Mittelmeerwasser nach dem Schwarzen Meer und an der Oberfläche das süßere und leichtere Schwarzmeerwasser hinaus.

Ohne die Beispiele zu vermehren, soll aber ein ganz unzweifelhaft echtes Barrenmeer angeführt werden: Der Karabugas mit einer Fläche von etwa 20 000 km^2 im Osten des Kaspischen Meeres ist mit diesem Hauptmeere lediglich verbunden durch eine etwa 150 *m* breite und 5 *km* lange Straße, durch die stets nur so viel Wasser (rund 650 m^3/sek) in den Karabugas überfließt, wie dort verdunstet, und trotzdem das Kaspiwasser nur sehr geringe Mengen Salz gelöst enthält, kommt es doch im Karabugas zu einer fortgesetzten sehr ansehnlichen Salzablagerung, deren Beschaffenheit allerdings naturgemäß von der der ozeanischen Salzablagerungen grundverschieden ist.

Ein weiterer Einwand gegen die Barrentheorie ist das Fehlen von Fischfossilien in den deutschen Salzlagerstätten. Eine Erklärung für diese Erscheinung mag darin gefunden werden, daß die Fische erstens sowieso lieber gegen den Strom als mit dem Strom schwimmen, und daß ihr Selbsterhaltungstrieb sie erst recht veranlaßt haben dürfte, beim Treiben in salzhaltigere Zonen umzukehren und den freien Ozean wiederzugewinnen.

Daß bei den angedeuteten Grundlagen der Vorgänge auch Zuflüsse vom Lande her eine gewisse Rolle gespielt haben, ist mehr als wahrscheinlich; denn nur so lassen sich die zuweilen nicht

unerheblichen tonigen Beimengungen in den Salzablagerungen erklären. Dazu kommt, daß die im ganzen erheblichen Mengen von Anhydrit in unseren Salzlagern auf chlorcalciumhaltige Zuflüsse zurückzuführen sein dürften.

Nach vorstehenden allgemeinen Bemerkungen soll kurz auf den Chemismus der ozeanischen Salzablagerungen hingewiesen werden. Die längst bekannte Zusammensetzung des Ozeanwassers, die wahrscheinlich zur Zeit des Zechsteins auch nicht wesentlich anders gewesen sein wird, ist, abgesehen von sehr vielen in geringer Menge enthaltenen Stoffen, sehr einfach. In 1 m^3 sind enthalten 3,3 *kg* $MgCl_2$, 2,3 *kg* $MgSO_4$, 1,4 *kg* $CaSO_4$, 28,5 *kg* $NaCl$ und rund 1 *kg* KCl. Aber die Zahl der Salze und Salzkombinationen, die aus diesen Primärstoffen entstehen und in den Ablagerungen auch tatsächlich vorgefunden werden, ist sehr groß. Es handelt sich vornehmlich um folgende:

Steinsalz . . . . . . $NaCl$
Sylvin . . . . KCl
Kainit . . . . $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O$
Schönit . . . . $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$
Leonit . . . . $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4\,H_2O$
Langbeinit . . . . . $K_2SO_4 \cdot 2\,MgSO_4$

Reichardtit . . . . . $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$
Kieserit . . . . $MgSO_4 \cdot H_2O$
Bischofit . . . . . . $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$
Astrakanit . . . . . $MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$
Löweit . . . . $MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2{,}5\,H_2O$
Anhydrit . . . . . . $CaSO_4$

Dazu treten eine Reihe anderer Kalksalze und Salze der Borsäure, die alle anzuführen an dieser Stelle zu weit führen würde.

Mit unübertrefflicher Meisterschaft hat VAN'T HOFF die chemischen Bildungsbedingungen in ein System gebracht, auf dessen Grundlage erst eine ernsthafte Diskussion der natürlichen Vorgänge möglich geworden ist. VAN'T HOFF hat die Existenzbedingungen aller oben angeführten Salze und Doppelsalze für ein großes Temperaturgebiet untersucht, insbesondere für 25 und 83°.

Die nachstehende Zahlentafel zeigt, welche Zusammensetzung die Lösungen von 25° haben, die jeweils im Gleichgewicht mit den aufgeführten Salzen als Bodenkörper stehen.

Sättigung an Chlornatrium und	auf 1000 *Mol.* H_2O in 1 *Mol.*				
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4
O	55,5	–	–	–	–
A $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$	1,0	–	106	–	–
B KCl	44,5	19,5	–	–	–
C Na_2SO_4	51,0	–	–	–	12,5
D $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, Carnallit	1,0	0,5	105	–	–
E KCl, Carnallit	2,0	5,5	70,5	–	–
F KCl, Glaserit	44,0	20,0	–	–	4,5
G Na_2SO_4, Glaserit	44,0	10,5	–	–	14,5
H Na_2SO_4, Astrakanit	46,0	–	–	16,5	3,0
I $MgSO_4$, $7\,H_2O$, Astrakanit	17,3	–	45,9	17,3	–
J $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$	4,0	–	67,5	12	–
K $MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$, Kieserit	2,5	–	79	9,5	–
L Kieserit, $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$	1,0	–	101	5	–
M KCl, Glaserit, Schönit	23,0	14	21,5	14	–
N KCl, Schönit, Leonit	19,5	14,5	25,5	14,5	–
P KCl, Leonit, Kainit	9,5	9,5	47	14,5	–
Q KCl, Kainit, Carnallit	2,5	6	68	5	–
R Carnallit, Kainit, Kieserit	1	1	85,5	8	–
S Na_2SO_4, Glaserit, Astrakanit	42	8	–	16	6
T Glaserit, Astrakanit, Schönit	27,5	10,5	16,5	18,5	–
U Leonit, Astrakanit, Schönit	22	10,5	23	19	–
V Leonit, Astrakanit, $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	10,5	7,5	42	19	–
W Leonit, Kainit, $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	9	7,5	45	19,5	–
X $MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$, Kainit, $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	3,5	4	65,5	13	–
Y $MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$, Kainit, Kieserit	1,5	2	77	10	–
Z Carnallit, $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, Kieserit	1,0	0,5	100	5	–

Die maßgebenden Werte hat VAN'T HOFF zu Diagrammen verdichtet, von denen Abb. 104 als Beispiel die Zahlentafel für 25° wiedergibt.

Auf der Vertikalen ist der jeweilige $MgCl_2$-Gehalt aufgetragen, nach rechts der K_2-Gehalt, nach links der SO_4-Gehalt. Die am Rande des Diagrammes liegenden Punkte sind somit eindeutig wiedergegeben. Die im mittleren Teil liegenden Punkte werden gewonnen durch die Differenz zwischen der Entfernung für K_2 nach rechts und SO_4 nach links, also z. B. für Punkt P: 14,5 SO_4 (links) – 9,5 K_2 (rechts) = 5,5 (links).

Die einzelnen Felder zeigen die Existenzgebiete der betreffenden Salze an, die Punkte am Rande des Diagrammes zeigen die sog. „3-Salzpunkte", die im mittleren Teil liegenden Felder die „4-Salzpunkte" an. Die in die Felder eingezeichneten Linien zeigen die Krystallisationsbahnen an, die irgend eine im Diagramm zum Ausdruck kommende Lösung nimmt, wenn sie zur Verdunstung kommt; z. B. wird die Lösung U zuerst immer neben Steinsalz Leonit fallen lassen bis zur Linie WP, sodann Kainit bis zur Linie RQ, sodann Carnallit bis zur Linie RZ, um schließlich in Z einzutrocknen.

Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß an der Hand eines solchen Diagrammes das Problem der Verdunstung von Meerwasser im einzelnen verfolgt werden kann. Unter den vielen Epigonen VAN'T HOFFS hat sich vor allen D'ANS ausgezeichnet, der die Verhältnisse für die Temperaturen 0 und 55° festgelegt und seine kritischen Untersuchungen zusammenfassend in *Kali* (**1915**, H. 10–17) niedergelegt hat. Späterhin hat dann unter anderen die „Kafa“ (KALIFORSCHUNGSANSTALT) die Arbeiten in weitem Umfange fortgesetzt, so daß man heute in der Lage ist, für alle in Betracht kommenden Temperaturen ähnliche Diagramme zu entwerfen.

Eine andere Darstellungsform haben JÄNECKE und BOEKE gewählt, die als bequemes Orientierungsmittel vielfach Eingang gefunden hat. Diese Darstellung basiert auf dem bekannten Dreieck von GIBBS, in dem sich jedwede Mischung von 3 Komponenten graphisch darstellen läßt.

Die Autoren gehen davon aus, daß unter Nichtberücksichtigung von Na und H_2O nur die Komponenten K_2, Mg und SO_4 berücksichtigt werden. Jeder Punkt zeigt also an, wieviel in der Lauge, errechnet auf $100 : K_2$, Mg und SO_4, enthalten sind. Da es sich stets um praktisch neutrale Salze handelt, ist auch leicht zu berechnen, wieviel als Sulfate und wieviel als Chloride vorhanden sind, z. B. enthält eine Lösung im Mittelpunkt des Dreiecks (Abb. 105) 33,3 Mg, 33,3 K_2 und 33,3 SO_4, also 33,3 $MgSO_4$ und 33,3 K_2Cl_2, beiläufig neben einer nicht erkennbaren Menge von Na_2Cl_2 und H_2O. Um auch den Wassergehalt zu veranschaulichen, hat JÄNECKE räumliche Modelle entworfen, bei denen der zugehörige Wassergehalt über dem Dreiecksdiagramm (als Raumkoordinate) aufgetragen wird. Es entsteht dann ein Prisma mit oberer Abgrenzung wie Abb. 106.

Polythermen. Durch geeignete Zusammenstellung der Daten für die verschiedenen Temperaturen hat man auch Diagramme zu zeichnen verstanden, die die Existenzgebiete für die verschiedenen Salze erkennen lassen. Abb. 107 nach D'ANS (a. a. O.) zeigt an, wie weit die angegebenen Salze bei wechselnden $MgCl_2$-Gehalten (immer bezogen auf 1000 *Mol.* H_2O) existenzfähig sind. Die durchgezogenen Linien beziehen sich auf die kalihaltigen Verbindungen, die punktierten Linien auf die gleichzeitig vorhandenen kalifreien Na- und Mg-Salze.

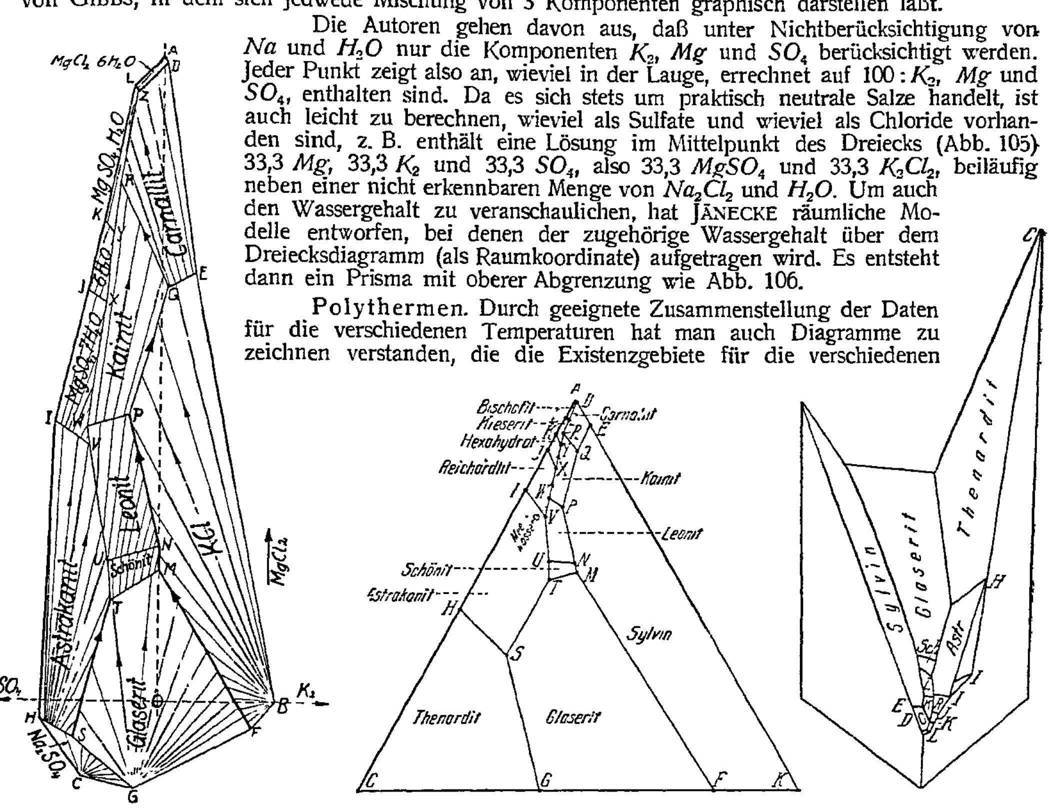


Abb. 104. Diagramm der Krystallisation bei 25°.

Abb. 105. Sättigungsdiagramm bei 25° nach JÄNECKE und BOEKE.

Abb. 106. Sättigungsbild bei 25°.

Ein anderes Polythermenbild hat JÄNECKE (Abb. 108, S. 320) gegeben. Gestützt auf Rechnung läßt das Diagramm erkennen, welche Salze sich bei beliebiger Temperatur beim Eindampfen von Meerwasser nacheinander abscheiden müssen. Zum Beispiel würde sich für die Koordinate von 50° die Folge von Astrakanit, Löwit, Langbeinit, Kainit, Kainit-Kieserit, Carnallit-Kieserit und Bischofit ergeben.

Alle Versuche, gleichsam auf isothermischer Grundlage Salzfolgen zu gewinnen, die nur einigermaßen den natürlichen Ablagerungen entsprechen, sind gescheitert. Die große Masse des Urmeeres war höchstwahrscheinlich Sommer und Winter konstant temperiert; wohl aber dürfte eine Oberflächenschicht bis zu 10–20 *m* beim Wechsel der Jahreszeiten gewissen Temperaturschwankungen ausgesetzt gewesen sein, wodurch auch bewirkt worden ist, daß die einen Salzstock bildenden Einzelsalze, z. B. Carnallit-Kieserit-Steinsalz, nicht gleichzeitig, sondern immer nacheinander schichtenweise zur Ablagerung gelangt sind. Man spricht also mit Recht von Jahresringen, die ein Urteil gewinnen lassen, wie lange die Bildung eines Salzstockes gedauert hat.

Hinzu tritt ein wesentlicher, bisher nicht beachteter Umstand. Fast allgemein, und bei den ozeanischen Salzen in der Regel, steigt die Dichte der Salzlösungen mit der Temperatur. Durch diesen Umstand ist der Erdwärme Gelegenheit gegeben, die Temperatur der tieferen Schichten des Urmeeres zu erhöhen, ohne daß ein Wärmeaustausch in erheblichem Maße nach oben eintreten kann. Aus der Wärmeleitfähigkeit der Salzlösungen im Vergleich mit der bekannter Gesteine der Erdrinde läßt sich berechnen, daß die „hydrothermische“ Tiefenstufe etwa 6 *m*/° betragen haben mag.

Um noch ein Wort zu sagen über die die Oberflächennähe des Urmeeres beherrschenden Temperaturen, mag daran erinnert werden, daß A. VON KALECSINSKY (Budapest 1902) einwandfrei festgestellt hat, daß in einem Salzsee in Siebenbürgen (Medve-See), allerdings unter sehr günstigen Bedingungen, durch Sonneneinstrahlung in einer Tiefe von etwa 1,30 *m* Erwärmungen bis zu 70⁰ eintreten. Mögen die Verhältnisse in unserem Urmeer nicht ganz so günstig gelegen haben, so darf doch bei aller Vorsicht mit einer Temperatur von ca. 40⁰ etwa 10–20 *m* unter der Oberfläche gerechnet werden. Hiervon ausgehend kommt man zu dem Schluß, daß bei einer Tiefe des Urmeeres von 300 *m* eine Temperatur von $40 + \frac{300-20}{6} = 86{,}5^0$ geherrscht hat. Damit aber ist nach VAN'T HOFF die Paragenese Sylvin-Kieserit (Hartsalz), ebenso wie Carnallit-Kieserit ohne weiteres möglich, die Bildung von Kainit aber ausgeschlossen. Die früher wiederholt ausgesprochene Ansicht, daß für die VAN'T HOFFschen Laboratoriumsversuche in der großen Natur ein geheimnisvoller Ersatz stattgefunden haben möchte, dürfte nach obigen Überlegungen gegenstandslos geworden sein.

------ Natrium- und Magnesiumsulfat
—— Kalisalze

Abb. 107. Zustandsdiagramm nach D'ANS für verschiedene Salze bei verschiedenem $MgCl_2$-Gehalt.

Zu bemerken ist noch, daß die eigentliche Ausscheidung der Salze stets am Herd der Verdunstung stattfinden mußte, also an der Meeresoberfläche. Die jeweils niedersinkenden Salze lösten sich beim Fallen um einige 100 *m* bei steigenden Temperaturen zuerst auf, ev. unter Bildung von Umwandlungsprodukten. Der Carnallit ließ in einem gewissen Stadium sein $MgCl_2$ fahren, und zur Ablagerung kam der übrigbleibende Sylvin. Das Bittersalz verlor unterwegs oder erst auf dem Boden H_2O und bildete Kieserit.

War die Tiefenschicht schon genügend reich an $MgCl_2$, dann lagerte sich der Carnallit eben unverändert ab, und es wird so ohne weiteres verständlich, daß das Hartsalz allgemein das Salzgestein der tieferen Horizonte ist. Im gleichen Sinne ist ebenso allgemein der Kainit das Gestein der höheren Horizonte.

Es würde weit über den Rahmen einer kurzen Skizzierung hinausgehen, die Ablagerungen im einzelnen an Hand der gewonnenen Gesichtspunkte zu erörtern; nur so viel darf angedeutet werden, daß sich nunmehr die Möglichkeit ergibt, rechnerisch die Salzfolgen zu bestimmen, u. zw. ganz im Einklang mit den natürlichen Vorkommen.

Die Frage der Bildung von „sekundären", „deszendenten" und „posthumen" Salzgesteinen verliert nunmehr nahezu vollkommen ihre Bedeutung.

Es mag nicht bestritten werden, daß bei säkularer, wenn auch geringer Veränderung des Meerbeckens schon ausgeschiedene Kalisalze wieder aufgelöst und anderwärts wieder abgesetzt sein mögen.

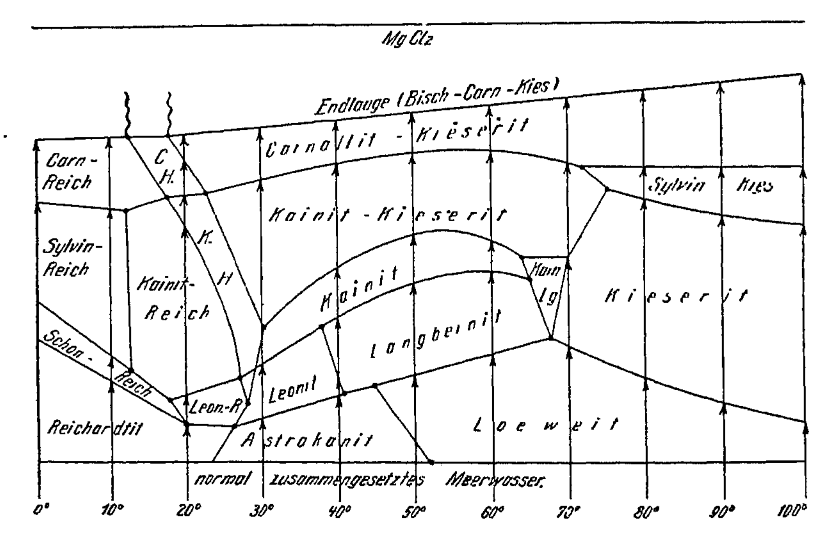


Abb. 108. Salze und Salzgemenge, die sich ausscheiden, wenn Meerwasser bei 10 Temperaturen zwischen 0⁰ und 100⁰ verdunstet.

Dahingehende Hinweise finden sich in den Bromgehalten, die zuweilen sehr viel niedriger sind, als sie bei primärer Ablagerung aus Meerwasser sein müßten.

Aber die Umwandlung von Carnallit-Kieserit in Hartsalz oder Kainit durch nachträgliche Durchflutung bereits fertiggebildeter Salzstöcke von 20 und noch viel mehr *m* mit Wasser oder dünnen Laugen unter Abspaltung von $MgCl_2$ ist als Hypothese nicht mehr haltbar, zumal solche Vorgänge ganz und gar unvorstellbar sind.

Auch die Anschauungen über die nachträglichen Höhen- und Breitenverschiebungen der Salzlager werden stark korrigiert werden müssen. Wohl am weitesten ist als „Tektoniker" STILLE gegangen, der das hannoversche Salzbecken zu einem Schauplatz unerhörter tektonischer Umwälzungen hat werden lassen. Inzwischen haben sich diese und ähnliche Meinungen stark beruhigt, und es werden nachgerade Stimmen laut, die von erheblichen Verschiebungen in nachpermischer Zeit nichts mehr wissen wollen. Bemerkenswert erscheint vielleicht an dieser Stelle, daß die immerhin recht ansehnlichen Basaltaufbrüche in der Rhön durch Salzlager hindurch diese Lager selbst kaum gestört haben.

Alles in allem dürfte die relative Höhenlage der einzelnen Salzlager bei ihrer Entstehung dem jeweiligen Untergrund entsprochen haben und seitdem die gleiche geblieben sein. Bei Beurteilung der vielbesprochenen Sättel, Horste u. s. w. dürfte zu beachten sein, daß die Ablagerung der an der Oberfläche eines Meeres sich abscheidenden Salze nicht nach den gleichen Gesetzen erfolgen wird, die für andere Sedimente gelten. Schon die Beobachtung der Salzausscheidungen in einem Krystallisierkasten, wie sie in der Kaliindustrie üblich sind, zeigt, daß die Bodensalze keineswegs tischeben aufgeschichtet sind, sondern allerlei wunderliche Auftürmungen darbieten, die zurückzuführen sind auf Ungleichmäßigkeiten in den äußeren Einwirkungen. Um wieviel mehr dürften solche Erscheinungen in einem offenen Meer platzgreifen, das vielerlei Laugenströmungen, dem Wind und den Wellen ausgesetzt ist!

Einiges möchte noch zu sagen sein über den ersten oberen Abschluß der Salzlagerstätten durch Salzton und eine gewaltige Decke von Anhydrit. Nachdem das Urmeer eine Konzentration angenommen hatte, die keine Verdunstung mehr ermöglichte, die größer war als die Menge der zuströmenden Tagesoberflächenwässer, da wurden eben lediglich die Sinkstoffe Ton u. dgl. abgesetzt, die die Zuflüsse mitbrachten, womit die Bildung des Salztones gegeben sein möchte. Später haben höchstwahrscheinlich aus Nachbargebieten Zuflüsse stark chlorcalciumhaltiger Wässer stattgefunden, die zur Ausfällung der im Meer aufgestapelten SO_4-Vorräte dienten. Schon während und nach Abschluß dieser Periode mag auch Meerwasser neuen Zugang gefunden haben, und eine wieder einsetzende Verdunstung hat dann zur Bildung des sog. jüngeren Steinsalzes geführt, das sich bekanntlich durch besondere Reinheit auszeichnet.

Erschließung der Lager. Aufsuchung. Erscheint irgend ein Landgebiet nach seiner geologischen Beschaffenheit oder nach seiner Lage als „höfflich" für Kalisalze, dann ist vor allem der Nachweis zu erbringen, ob überhaupt, wie tief und in welcher Mächtigkeit und Beschaffenheit Kalisalze anstehen. Sog. Tiefbohrungen geben über alle diese Fragen Aufschluß. Schon mit Rücksicht auf den späteren Schachtbau ist erwünscht, auch die Natur des Deckgebirges möglichst genau festzustellen; deshalb kommt, soweit es die Festigkeit des Gebirges gestattet, nur Kernbohrung in Betracht, d. h. sobald die obersten losen Deckschichten der jüngeren und jüngsten geologischen Formationen mit Schlagmeißelbohrung, Spülung und gleichzeitiger Verrohrung des Bohrschachtes durchsunken sind, wird weitergebohrt mit einem Gestänge, das aus übereinandergesetzten Rohrstücken besteht und dessen unteres Ende einen Stahlkranz trägt, in den, nach unten gerichtet, Diamanten eingesetzt sind (Diamantkrone). Dieses Gestänge sinkt bei rascher Umdrehung und wohlabgewogenem Druck in das Gestein ein, wobei gleichzeitig Wasser in das Innere des hohlen Gestänges eingepumpt wird, das außerhalb der Rohre wieder hochsteigt und den Bohrschlamm zutage fördert. Die Diamanten schneiden hierbei aus dem Gestein einen walzenförmigen Kern heraus, der jeweils in dem unteren Rohrstück aufsteigt, von Zeit zu Zeit, durch Federn gehalten, zutage geholt und Meter für Meter verwahrt wird. Sobald die Diamantkrone das Salzlager erreicht, wird nicht mehr mit Wasser, sondern mit annähernd gesättigter $MgCl_2$-Lösung gespült, um auch die Salzkerne unbeschädigt zu gewinnen. Nach Beendigung der Bohrung werden die die Wand des Bohrloches stützenden Bohrrohre, soweit möglich, herausgezogen und das Bohrloch sorgfältig verfüllt, um späteres Zutreten von Wasser zum Salzlager zu verhindern.

Aufschließung. Die Notwendigkeit, die Kalisalzlagerstätten durch Schächte zu erreichen, um sie ausbeuten zu können, hat im Laufe der Zeit eine Reihe verschiedener Methoden gezeitigt. Alle Kalischächte werden kreisrund und lotrecht (seiger) angelegt. Ist das zu durchteufende Gebirge standfest und nicht zu naß, dann erfolgt einfach das Abteufen von Hand, d. h. die Gebirgsmassen werden auf der Schachtsohle gebohrt, gesprengt und von da mit Kübeln zutage gefördert. Die Schachtwand wird ausgemauert. Bei weniger günstigen Gebirgsverhältnissen wird die Schachtwand statt durch Mauerung mit schweren gußeisernen Platten (Tübbings) ausgekleidet, die unter Umständen noch mit Zement hintergossen werden. Ist ein Abteufen von Hand wegen starken Wasserzudrangs, der selbst durch Pumpen nicht kurz gehalten werden kann, nicht möglich (Schwimmsand), dann kann der Senkschachtbau zum Ziel führen, d. h. in das trockene Gebirge wird ein unten mit einer Schneide versehener Senkkörper, meist von Gußeisen, eingetrieben, bis er auf festes Gebirge zu stehen kommt; die Gebirgsmassen werden unter Wasser herausgebaggert. Beim Gefrierverfahren wird die wasserführende Schicht durch einen Kranz von lotrecht eingeführten Rohren, in denen Kälteflüssigkeit[1] zirkuliert, zu einem festen Block zusammengefroren, in dem dann einfach von Hand wie im Gestein abgeteuft wird. In vielen Fällen kommt man zum gleichen Ziel durch das sog.

---

[1] Als Gefrierflüssigkeit dient eine bis zu -26^0 abgekühlte Chlormagnesiumlauge oder – namentlich, wo es sich um Verfestigung von salzigen Wässern handelt – 95%iger Alkohol, der bis -40^0 herabgekühlt wird.

Versteinerungsverfahren. Eine Reihe Bohrlöcher wird in das Gebirge eingetrieben, durch sie eine Milch von Wasser und Zement eingepreßt, die in all die verderblichen Klüfte, Hohlräume und Risse eindringt, erstarrt und das Gebirge in einen festen Block umwandelt. Als letztes Auskunftsmittel dient das Abbohren des Schachtes. Ein Abbohren des Schachtes, wobei durch einen schweren Meißelbohrer, dessen Breite dem Durchmesser der Schachtscheibe entspricht, das ganze Gebirge in dem mit Wasser gefüllten Schacht zertrümmert und als Schlamm zutage gefördert wird, kommt wegen seiner Kostspieligkeit kaum noch in Anwendung.

Abbau. Hat der Schacht die erforderliche Endteufe erreicht, dann wird das um die Schachtscheibe herumliegende Kalilager durch „Strecken" „angefahren". Bei flacher Lagerung, wie z. B. bei den im Werragebiet belegenen Kaliwerken, bewegen sich die Strecken durchweg im Kalilager selbst auf dem „liegenden" Steinsalz und durchziehen es in gewissen Abständen, meist rechtwinklig wie die Straßen einer Stadt. Die Hohe der Strecken beträgt vorerst etwa 2 *m*; was darüber hinaus noch an Kalisalzen ansteht, wird später heruntergeschossen. Bei steiler Lagerung werden in der Regel die Hauptförderstrecken im Liegenden des Kalilagers in der Richtung ihres Streichens angelegt und von da das Lager selbst durch Querstrecken „angefahren". Bei steiler Lagerung erfolgt der Abbau der Salze von unten nach oben. Ist das Lager auf eine gewisse Höhe abgebaut oder auch schon früher, dann erfolgt die Anlage einer weiteren Tiefbausohle. Zur Umwandlung der in fester Masse anstehenden Kalisalze in ein förderfähiges Haufwerk von mehr oder weniger groben Brocken werden am „Stoß", d. h. an einer lotrechten Wand, waagrechte, nach oben (in der Firste) etwa lotrechte Sprenglöcher gestoßen. Die Bohrmaschinen werden entweder von Hand, elektrisch oder mit Druckluft betrieben. Die Sprenglöcher werden dann meist mit milden Sprengstoffen (Sprengsalpeter, 76% $NaNO_3$ + 10% S + 14% Kohle), seltener mit brisanten Sprengstoffen „besetzt" und „abgetan". Auf Werken, die über billige Kraft verfügen, wird zum Sprengen auch Oxyliquit (s. Bd. IV, 790) verwendet. Die bei der Gewinnung der Kalisalze entstehenden Hohlräume könnten – zumal bei der geringen Standfestigkeit gewisser Salze (Carnallit) – dem Grubengebäude gefährlich werden durch Zusammenbruch der Deckschichten. Den hierdurch drohenden Gefahren, besonders den damit bedingten, fur ein Kalibergwerk fast immer vernichtenden Wassereinbruchgefahren begegnet man dadurch, daß die Salze nicht restlos abgebaut werden; vielmehr läßt man sog. Sicherheitspfeiler stehen, ja noch mehr, die entstehenden Hohlräume werden weitgehend wieder ausgefüllt („versetzt") mit Fabrikrückständen, Schutt u. dgl. Soweit diese Massen nicht ausreichen, werden im liegenden Steinsalz, das für sich eine große Standfestigkeit hat, sog. Bergemühlen angelegt, d. h. hier werden die erforderlichen Füllmassen zum Versetzen gewonnen. In vielen Werken werden die Fabrikrückstände, Asche u. s. w. durch Spülversatz eingebracht, d. h. von Tage in Rohrleitungen mit Flüssigkeit eingeschlämmt und bis zur Versatzstelle gebracht. Statt Wasser kommt hierbei eine gesättigte Salzlösung zur Anwendung, die im Kreislauf immer wieder zutage gepumpt wird. Unter günstigen Bedingungen können nach geschehenem und verfestigtem Versatz die stehengebliebenen Pfeiler noch abgebaut werden.

Brennbare Gase (schlagende Wetter) fehlen auch in Kalisalzlagern nicht, und es kann notwendig werden, bei ihrem Auftreten mit DAVYschen Sicherheitslampen zu arbeiten. Im übrigen ist die alte Rübölkreisellampe wohl fast allgemein durch die Carbidhandlampe, zum kleinen Teil auch durch die elektrische Handlampe ersetzt, soweit nicht die Grubenbaue von Tage her elektrisch beleuchtet sind. Einige Salzlager enthalten Imprägnationen mit Kohlendioxyd, das sich zuweilen beim Schießen in gewaltigem Umfang entlädt. Hier wird der Schießbetrieb so organisiert, daß alle Schüsse gleichzeitig „abgetan" werden – gewöhnlich am Ende einer Arbeitsschicht –, nachdem sich alle Bergleute in einer Sicherheitskammer zusammengefunden haben.

Förderung. Die in der Grube lagernden Haufwerke werden zum Teil von Hand, zum Teil durch maschinelle Einrichtungen (Bagger, Kratzer, Schüttelrutschen) in Förderwagen gefüllt, die je etwa 6–30 *dz* enthalten. Diese Förderwagen laufen auf Schienenwegen zum Schacht. Der Vielseitigkeit der zurückzulegenden Wege entsprechen die dabei zur Anwendung kommenden Hilfsmittel. Über „Bremsberge", durch „Bremsgesenke", durch Hilfsschächte, sog. „blinde Schächte", über Seil- und Kettenförderungen, einzeln und in Zügen zusammengestellt, durch Pferde oder durch Lokomotiven gezogen, laufen die Wagen ihrem vorläufigen Bestimmungsort zu. Die Elektrizität ist hierbei die vornehmste, weil bequemste Kraftquelle; indessen werden auch Druckluft und Explosionsmotoren angewendet. Das Ziel der beladenen Förderwagen ist das „Füllort", das gewöhnlich am Schachttiefsten angeordnet ist. Hier werden die Wagen, 2×2 bis 4×2 übereinander, auf die Plattform der Förderkörbe aufgeschoben und im Pendelbetrieb mit etwa 20 *m*/sek Seilfahrtgeschwindigkeit aufgeholt; die Wagen verlassen den Förderkorb auf der in den Förderturm meist in etwa 8–12 *m* Höhe eingebauten „Hängebank".

Zuweilen werden die Wagen gar nicht „aufgeholt", sondern die Seilförderung ist ausgestattet mit Silos, in die am Füllort die Salze gestürzt werden, und aus denen das Fördergut nach der Zutageförderung durch untere Klappen schnell herausrutscht. In seltenen Fällen, z. B. in Suria[1] (Spanien), wird das Fördergut in der Grube ohne Zuhilfenahme von Förderwagen und lediglich durch Transportbänder zum Füllort und in die Fördersilos gebracht.

Kalirohsalze. Die natürlichen Salzgesteine, wie sie der Bergmann zutage fördert, gliedern sich nach ihrer Zusammensetzung in 4 große Gruppen: Carnallit, Hartsalz, Sylvinit (Sylvin) und Kainit.

Carnallit. Der Name ist entlehnt von dem darin enthaltenen Hauptbestandteil, dem Mineral „Carnallit", $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$. Das Mineral wurde zuerst von H. ROSE, 1856, erkannt und nach dem Berghauptmann V. CARNALL benannt. Die

[1] Nach privater Mitteilung hat sich das Verfahren auf die Dauer nicht bewährt.

Bildung des Doppelsalzes ist in allen Fällen an die Gegenwart eines großen Überschusses an $MgCl_2$ in den Mutterlaugen gebunden; denn mit Wasser zerfällt es in KCl und eine Lösung von KCl-haltigem $MgCl_2$.

Bei	0°	25°	50°	61,5°	154,5°	167,5°	
kommen auf 1000 *Mol.* H_2O	3,65	5,5	7,45	8,7	17	20,9	K_2Cl_2
	67,1	72	79,5	80,6	124	167	$MgCl_2$
es fallen also aus KCl	89,1	84,7	81,2	78,4	72,6	75	%

Carnallit krystallisiert rhombisch. *D* 1,602. Harte sehr gering. Farbe: weiß, gelb, rot, violett, grünlich, bläulich, farblos. Beschränkt hygroskopisch.

„Carnallit" als Gestein besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von Carnallit-Mineral (40—97%), Steinsalz (3—60%), Kieserit (0—25%) sowie geringen Beimengungen von Anhydrit ($CaSO_4$) und Schlamm (Ton, Magnesia u. s. w.), häufig auch Beimengungen von Sylvin, Polyhalit, Kainit, zuweilen auch Bischofit ($MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$). Er enthält auch Borate, Brom, Rubidium sowie Spuren von Ammonium-, Caesium- und Lithium-Verbindungen. Durchschnittliche Zusammensetzung des Carnallitrohsalzes: 59% Carnallit (16% KCl), 24% $NaCl$, 14% Kieserit; Rest Anhydrit, Ton u. s. w. Ein kleiner Teil wird als solches gemahlen und versandt (min. 9% K_2O entsprechend 14,3% KCl). Verwendung: landwirtschaftlich als Düngemittel und zum Einstreuen (Ammoniakbindung); zur Schneeschmelze auf Straßen, zur Eisbereitung statt Steinsalz. Ausgesucht hochprozentiger Carnallit findet Verwendung zur Herstellung von Magnesium. Die bei weitem größte Menge des Carnallits wird fabrikatorisch verwertet.

Kainit. Das Mineral Kainit wurde erst einige Jahre nach Eröffnung des Kalisalzbergbaues (1865) durch SCHÖN in Leopoldshall aufgefunden. ZINKEN gab ihm dann den Namen Kainit, abgeleitet von καινός (neu). Sein Vorkommen ist in der Regel an die obersten Horizonte der Kalilager gebunden, sog. „Randbildung".

Zusammensetzung des reinen Minerals: $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O$, monoklin, meist dicht, grau bis gelbgrünlich, zuweilen blaßviolett; *D* 2,14; Härte 2,5—3. Löst sich in kaltem Wasser zuerst unzersetzt; später tritt Zersetzung ein unter Abscheidung von Schönit, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$, bei höherer Temperatur Leonit, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4\,H_2O$, bei noch höherer Langbeinit, $K_2Mg_2(SO_4)_3$.

Das als „Kainit" bezeichnete Salzgestein enthält das Mineral Kainit als Hauptbestandteil. Selten besteht das Gestein neben Unlöslichem (Anhydrit, Polyhalit u. s. w.) nur aus Kainit und Steinsalz. Meist enthält es daneben noch Sylvin oder Carnallit, Kieserit, Schönit, Langbeinit und Reichardtit. Da der Abbau des Kainits als Randbildung mit erhöhten Wassergefahren verbunden ist, ist seine Bedeutung immer mehr zurückgegangen, zumal auch sein Vorkommen beschränkt ist.

Kainit enthält gewöhnlich 12—15% K_2O. Bis Ende der Siebzigerjahre beherrschte der Kainit allein neben dem als Düngemittel unbedeutenden Carnallit den Markt der rohen Kalidüngesalze.

Hartsalz hat in neuerer Zeit in bezug auf Bedeutung den übrigen Salzen den Rang abgelaufen, es ist heute zum wichtigsten Kalisalzgestein geworden. Seinen Namen verdankt es der gegenüber dem Carnallit erheblichen Härte. Die Hauptgemengeteile sind Sylvin, KCl (12—23%), Steinsalz (35—70%), Kieserit (10—50%), daneben in stark wechselnden Mengen Langbeinit, $K_2Mg_2(SO_4)_3$, Schönit, $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, Kainit und Carnallit und die bei Carnallit genannten Beimischungen. Neben dem Kainit hat als Düngerohsalz das Hartsalz immer mehr die Führung übernommen. Die Düngewirkung ist gleich der des Kainits, zumal die Gesamtzusammensetzung in der Regel nur darin abweicht, daß das Hartsalz wasserärmer ist. Die durchschnittliche Zusammensetzung, die übrigens starken Schwankungen unterliegt, ist die folgende: 20% Sylvin, 25% Kieserit, 55% Steinsalz, abgesehen von den nie fehlenden Verunreinigungen.

Kainit und Hartsalz wurden früher fast auschließlich, u. zw. in großen Mengen, als Düngemittel verwertet, nur sehr wenig als Badesalz, zur Schneeschmelze und vielleicht auch noch zur Darstellung von Alaun. Während Kainit kaum noch ge-

fördert wird, stellt Hartsalz in neuerer Zeit das Hauptausgangsmaterial für die fabrikatorische Herstellung von Chlorkalium, Kaliumsulfat, Bittersalz und Glaubersalz dar.

Schönit. Auch dieses Mineral ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$) steht gelegentlich, aber noch viel seltener als Kainit, in Mischung mit Steinsalz, Sylvin u. s. w. als förderfähiges Gestein an.

Sylvinit. Mit diesem Namen bezeichnet man natürliche Salzgemische, die sich durch besonders hohen Kaligehalt auszeichnen, ganz gleichgültig, wie im übrigen die Zusammensetzung ist, d. h. ob die Salze kainitischen, schönitischen, hartsalzigen oder sylvinischen Charakters sind. Erst Ende der Achtzigerjahre des vorigen Jahrhunderts trat eine nennenswerte Förderung dieser Salze ein, nachdem auf einigen Werken solche aufgeschlossen waren. Anfänglich wurden alle Salze mit mehr als 13% K_2O als Sylvinite bezeichnet. Ein Teil der Sylvinite dient dazu, geringwertige Hartsalze und Kainite so aufzumischen, daß sie als höherprozentige Salze absetzbar werden. Werke, die große Lager hochgrädiger Sylvinite besitzen, vermahlen sie ohne weiteres zu Düngesalzen mit 20–22, 30–32 oder gar Salzen mit 40–42% K_2O. Erreichen die Rohsalze die angegebenen Gehalte nicht, dann wird durch Aufmischung mit Chlorkalium nachgeholfen; anderenfalls wird die Herstellung der Düngesalze zur Domäne der Fabrik (vgl. später). Eine Sonderstellung nehmen die bei einigen Werken in größeren Mengen anstehenden Rohsalze ein, die fast nur aus Sylvin und Steinsalz bestehen und Chlorkaliumgehalte bis 30 und 60, ja zuweilen bis 80 und 90% KCl aufweisen. Solche Salze, meist als „Sylvin" gekennzeichnet, haben wegen ihrer leichten Verarbeitbarkeit hohen fabrikatorischen Wert.

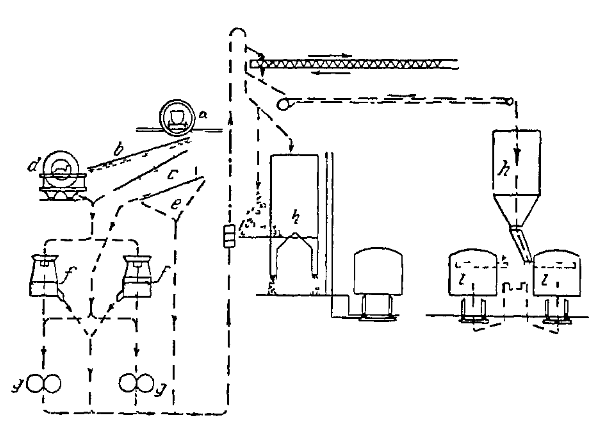


Abb. 109. Schema einer Mahlanlage nebst Verladevorrichtung von G. LUTHER A.-G., Braunschweig.

Aufbereitung. Die einfachste Art der Aufbereitung besteht in der Mahlung der als grobes Haufwerk bergmännisch gewonnenen Salze, die dann lose oder verpackt in Säcken verladen werden. Das Mühlengebäude wird tunlichst in der Nähe des Förderturms so errichtet, daß das Salz unmittelbar daraus in die vorgefahrenen Eisenbahnwagen verladen werden kann. Gewöhnlich schließt sich an das Mühlengebäude in der gleichen Flucht ein Lagerhaus an, um für schwache und starke Verladezeiten einen Ausgleich zu schaffen.

Ein anschauliches Bild über die Anordnung einer Rohsalzmühle nebst Lager- und Verladeeinrichtung gibt Abb. 109 wieder.

Das Rohsalzmühlengebäude ist in der Regel mit der Hängebank des Förderturms verbunden, wenn nicht etwa das Fördersalz unmittelbar durch Eisenbahn oder anderswie an andere Stellen zur Weiterverwendung verladen wird. Auf der Förderbrücke werden die mit Salz beladenen Wagen entweder einfach mit der Hand auf Schienenwegen nach dem Mühlengebäude geschoben oder durch Seil- oder Kettenantrieb herübergezogen. Vor Eintritt in die Mühle werden die Wagen gezahlt und gewogen. Das Nettogewicht wird meist so ermittelt, daß gelegentlich eine größere Anzahl der leeren Förderwagen durchgewogen und das so ermittelte Durchschnittsgewicht für jeden vollen Wagen in Rechnung gestellt wird. Die in der Mühle angelangten Wagen werden auf dem obersten Mühlenboden in einen auf Rollen oder Rädern gelagerten Korb (Kreiselwipper) *a* geschoben und durch eine axiale Drehung um 360° entleert; die Drehung erfolgt entweder von Hand oder mechanisch. Das Salz fällt auf den beweglichen Rost *b*, der alle Stücke bis zu etwa Faustdicke auf das Knöpelsieb *c* fallen läßt und das Gröbere dem Brecher *d* zuführt. Der verbreitetste Rost ist der BRIARTsche, der aus 2 ineinandergebauten hochkantgestellten Flacheisengruppen besteht, die sich alternierend auf und ab bewegen; außerdem seien genannt der BAUMsche und DISTL-SUSKIsche Rost. Als Brecher ist fast ausschließlich die Konstruktion BLAKE in Gebrauch; in einem gußeisernen Gehäuse sind 2 geriffelte Brechbacken eingebaut, von denen die eine feststeht, die andere durch Pendelbewegung das

Brechmaul abwechselnd verengt und erweitert. Das durch das Knorpelsieb hindurchfallende Gut läuft noch über ein Feinsieb *e*, um die Salzmengen, die keiner Mahlung mehr bedürfen, unmittelbar weiterer Verwendung zuzuführen. Die vom Brecher kommenden Salze gehen zusammen mit den über das Knorpelsieb gelaufenen Stücken zu den Grobmühlen *ff*; als solche werden meistens Rundbrecher (Glockenmühlen, vgl. Bd. I, 764) verwendet, d. h. nach Art der Kaffeemühlen durchgebildete Mühlen. Diese Mühlen zerkleinern das Salz bis auf etwa höchstens Walnußgröße. Wird noch feinere Mahlung gewünscht, dann schließen sich unten an Mahlrumpf und Mahlstein noch ein Paar Feinmahlkränze an. Zweckmäßig schließt sich an die Grobmühlen eine Siebvorrichtung, so daß nur die gröberen Teile des Salzes zusammen mit den über das Feinsieb *e* gelaufenen den Feinmühlen zugeführt werden. Als Feinmühlen dienen nach Abb. 109 Walzenstühle *g*, d. h. Gehäuse, in denen sich 2 geriffelte Hartgußwalzen mit verschiedener Geschwindigkeit immer nach unten umdrehen und denen das von den Grobmühlen kommende Salz auf „Speisewalzen« zugeführt wird.

Die Mahleinrichtungen weisen gegenüber obiger Beschreibung vielfältige Abwandlungen auf. Mühlen, die in ihrer Wirkung gleichzeitig Steinbrecher und Glockenmühle ersetzen, sind die Titanmühle von AMME, GIESECKE & KONEGEN A.-G., Braunschweig (Abb. 110), und die Hammermühle der Firma H. KRUPP, Magdeburg, und solche, die eine Vereinigung von Grob- und Feinmühle darstellen, die Gloria- und Reginamühlen von NAGEL & KÄMPF, Hamburg. Das Salz wird hier in einem Gehäuse durch rasch umlaufende Schläger zertrümmert. Das Trümmergut fliegt gegen einen Rost, durch den die feineren Teile durch ein rotierendes Sieb fallen, wobei die noch auf dem Sieb zurückgehaltenen Stücke automatisch in den Schlagraum zurückgeführt werden. Diese eben aufgeführten Mahleinrichtungen zeichnen sich durch ihre gedrungene Bauart aus, liefern jedoch vermöge ihrer auf Zertrümmern eingestellten Wirkungsweise ein sehr ungleichmäßiges Korn. Sie kommen hauptsächlich für Carnallitrohsalze in Betracht, während für Sylvinite und Hartsalze die mit Walzenstühlen ausgerüstete Mahlanlage von G. LUTHER A.-G., Braunschweig, vorzuziehen ist.

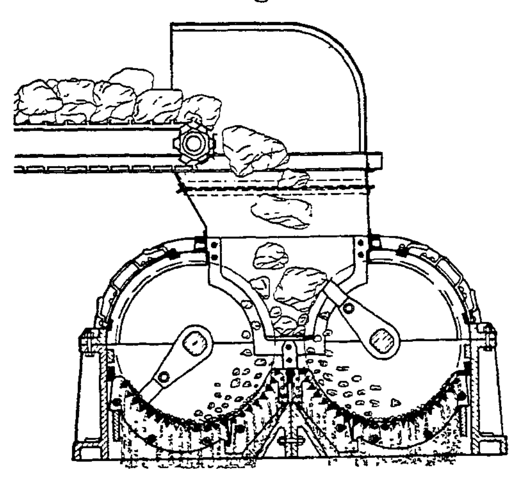


Abb. 110. Titanbrecher mit Aufgabeband von AMME, GIESECKE & KONEGEN A.-G., Brauschweig.

Als Feinmühle an Stelle der Walzenstühle dienen neben den nach Art der altbewährten Mehlmühlen mit Mühlsteinen ausgerüsteten Mahlgängen eine ganze Reihe weiterer Konstruktionen. Beim Dismembrator rotiert in einem mit Stiften besetzten Gehäuse eine ebenfalls mit Stiften besetzte Scheibe. Bei Doppeldismembratoren stehen einer beidseitig mit Stiften versehenen rotierenden Scheibe 2 feststehende bestiftete Scheiben gegenüber. Dissipator und Doppeldissipator bestehen aus einem einfach- oder doppeltkonischen, mit scharfkantigen Nasen versehenen Gehäuse, in dem sich ein entsprechender, ebenfalls mit Nasen ausgestatteter Kern umdreht. Alle Mahleinrichtungen müssen gegen Eisenteile, die die Fördersalze in Gestalt von zerbrochenen Bohrgeräten, Schrauben u. dgl. leider oft enthalten, gesichert werden. Dies geschieht durch Bruchbolzen und Magnete. Von besonderer Unempfindlichkeit gegen solche Eisenteile sind die „Schlagkreuzmühlen", wie die Gloriamühle von NAGEL & KÄMPF, Hamburg, und die Schlagkreuzmühle von KRUPP-GRUSONWERK, Magdeburg, sowie die Titanmühle der AMME-LUTHER-WERKE in Braunschweig. Wegen weiterer Einzelheiten s. Zerkleinerung (vgl. auch MEUSKENS, Kali **1917**, Nr. 9).

An das Mahlen schließen sich an das Sacken, Verladen und Lagern der Salze. Ist das Mühlengebäude hoch genug, dann läuft das Mahlgut zuweilen unterhalb der Feinmühlen unmittelbar in Säcke, die ohne weiteres verladen werden können. Anderenfalls gehen die gemahlenen Salze über einen Elevator und werden von dort verteilt in die vor der Verladerampe aufgestellten Bunker (Abb. 109 *hh*), die entweder mit Absackvorrichtungen oder mit solchen zur losen Verladung eingerichtet sind. Die Einführung der losen Salze in die Eisenbahnwagen erfolgt entweder durch einfache Schurren oder elektrisch angetriebene, in die Wagen eingeführte drehbare Transportschnecken (Abb. 109 *i*).

Ist es möglich, die Förderfähigkeit der Schächte so stark zu machen, daß sie auch den größten Anforderungen des Verladebetriebs entsprechen, und sind die Mahleinrichtungen ebenfalls diesen Erfordernissen gewachsen, dann kann auf eine Speicherung der gemahlenen Salze in besonderen Lagerschuppen verzichtet werden. Den Ausgleich bilden in diesem Falle die in der Grube lagernden, zur Förderung fertig vorgerichteten Haufwerke. Um den im allgemeinen recht erheblichen Schwankungen im Absatz gerecht zu werden, wird indessen heute durchweg die Anlage großer Lagerschuppen vorgezogen, deren Betrieb zwar kostspieliger ist, aber im übrigen eine gleichmäßige Arbeit des Bergwerks- und Mühlenbetriebs ermöglicht. Die Lagerhäuser sind seltener und nur noch in älteren Betrieben, wo es auf Unterbringung von vielerlei Salzen ankommt, ähnlich wie die Getreidespeicher in mehreren Stockwerken übereinander durchgebildet. Sonst bestehen sie in einem großen, rechtwinkligen, tunlichst vollkommen frei überdachten Raum, in den die Salze bis zu mehreren 100 000 *dz* in großen Bergen eingeschüttet werden. Die Einspeicherung erfolgt durch ein oder mehrere in der Höhe angeordnete Transportbänder, Schnecken od. dgl., die gestatten, das zugeförderte Salz an jeder beliebigen Stelle auslaufen zu lassen. Zur Ausspeicherung stellt die Maschinenindustrie, soweit man sich nicht — besonders bei kleineren Betrieben, bzw. Nebenbetriebsanlagen — darauf beschränkt, die Haufwerke an Ort und Stelle abzusacken oder in Karren den Eisenbahnwagen zuzuführen, eine Reihe Hilfsmittel, Kratzer, Bagger, Transportvorrichtungen, Absackapparate u. dgl. in Bereitschaft.

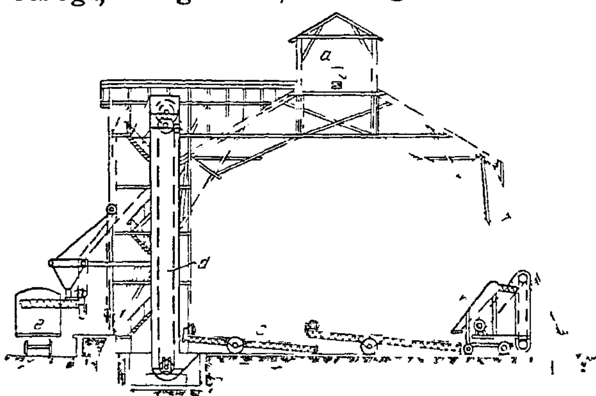


Abb. 111. Mechanisch ausgerüstetes Lagerhaus von GEBR. BURGDORF, Altona

Eine typische Anordnung eines mechanisch ausgerüsteten Lagerhauses zeigt Abb. 111 nach GEBRÜDER BURGDORF, Altona. Bei *a* werden die Salze zugeführt; *b* ist ein fahrbarer Bagger, der die Salze vom Haufen weg den ebenfalls fahrbaren Transportschnecken *cc* zuführt. Über Elevator *d* laufen endlich die Salze lose zu der im Wagen untergebrachten Verladeschnecke *e*. Alle Apparate sind elektrisch angetrieben. Der bezeichnete Bagger baut die Salzberge nur auf eine begrenzte Höhe von etwa 6 *m* ab.

Häufig backt das Salz im Lager fest zusammen, so daß zuweilen auch mit Auflockern durch Sprengpatronen nachgeholfen wird; für gewöhnlich bewältigen diese Arbeit die Kratzwerke, z. B. die Kratzertransporteure der MIAG, Braunschweig, die die Berge auch auf große Höhen abzubauen vermögen und deshalb ein integrierender Bestandteil des modernen Speichers geworden sind (Abb. 112). Als Absackapparate dienen Einrichtungen, die ähnlich Abb. 111 *b* durchgebildet sind. Sie stellen Baggerwerke dar, deren Becher mit scharfen Stahlzähnen besetzt sind, um festgewordenes Haufwerk angreifen zu können, und an deren Auslaufschurre die Füllsäcke untergehängt werden. Bei neueren Einrichtungen schaltet man zwischen Auslaufschurre und Füllsack eine fahrbare Transporteinrichtung (Schnecke oder Band) und ergänzt sie durch Elevator, Silo und automatische Waage. Die ausgewogenen Säcke passieren dann noch, sich auf einer Rollenförderanlage fortbewegend, eine Sackzunähmaschine.

Nicht immer entsprechen die eingelagerten Haufwerke dem jeweils verlangten Prozentgehalt an K_2O. Es muß dann vor dem Verladen entweder mit hochwertigem Fabrikat herauf- oder mit gemahlenem Rohsalz heruntergemischt werden. Diesem Zwecke dienen Mischeinrichtungen, die z. B. aus mehreren zusammengeschobenen Transportschnecken (s. Abb. 111 *c*) bestehen, welche von Hand bedient werden und auf eine gemeinsame Misch-Transportschnecke arbeiten.

Probenahme. Jede Sendung ist vor Ausgang zu bemustern Es wird vermittels eines Probestechers, d h eines unten zugespitzten, oben mit Griff versehenen, seitlich ausgehohlten Stabes, aus jedem funften Sack bei loser Verladung im Wagen eine entsprechende Anzahl Proben gezogen, die gut gemischt und im Laboratorium nochmals fein durchgemahlen zur Untersuchung kommen. Die Arbeiten bis zur Fertigstellung der versiegelten Probe unterliegen der Aufsicht von vereidigten Probenehmern.

Versendung. Die größte Menge der Rohsalze wird lose, d. h. ohne weitere Verpackung, versandt und läuft so bei häufiger Umladung, selbst über See, bis in andere Erdteile. Soweit angängig, erfolgt Verpackung in mittelschweren Jutesäcken von 50—100 *kg* Inhalt. Auf Wunsch des Abnehmers wird den Rohsalzen $2^1/_2$% Torfmull beigemischt, der das Zusammenbacken verhindern soll (?).

Verarbeitung der Rohsalze. Die früher (S. 322) aufgeführten Rohsalzsorten werden auf *konz.* Kalisalze (Chlorkalium, Kaliumsulfat, Kalimagnesia) und andere Produkte verarbeitet.

Die Lage einer Fabrik zur Verarbeitung von Rohsalzen hat wie die jeder anderen großen Fabrik zur Voraussetzung möglichst günstige öffentliche Verkehrsverhältnisse, Straßen, Eisenbahnen, Wasserwege sowie tunlichst billigen Bezug von Kohlen und Wasser; im übrigen ist die geographische Lage nicht sehr ausschlaggebend, da die Erzeugnisse sowieso in alle Welt verschickt werden. Sofern nicht besondere Gebäudeschwierigkeiten vorliegen, wird die Fabrikanlage, die immerhin einen erheblichen Flächenraum beansprucht, der umfangreich genug bemessen werden muß, besonders wegen der anzulegenden Rückstandshalden, dann auch wegen ev. zu bauender Wohnhäuser für Beamte und Arbeiter, unmittelbar an dem Förderschacht angelegt werden. — In der Regel werden die zu verarbeitenden Salze von der Hängebank aus durch Kettenbahn oder Seilbahn der Fabrikrohsalzmühle zugeführt, entweder in den Förderwagen selbst oder in besonderen Fordergefäßen, in die das Salz übergeladen wird, namentlich bei unvermeidlichen größeren Entfernungen. — Ferner soll sich in moglichster Nähe einer Fabrikanlage ein Flußlauf zur Aufnahme der Ablaugen und Abwässer befinden. Da es sich bei der Verarbeitung der Salze, nicht bloß der Rohsalze, sondern auch der Halb- und Fertigprodukte, um die Bewegung verhältnismäßig großer Massen handelt, ist Handarbeit tunlichst einzuschränken und durch gut durchgebildete Beförderungseinrichtungen zu ersetzen. Eine besonders große Rolle spielt bei der Rohsalzverarbeitung mehr als bei den meisten anderen chemischen Fabriken neben dem Kraftverbrauch der Wärmeverbrauch; der Aufwand an Kohlen verschlingt etwa die Hälfte sämtlicher Betriebskosten einschließlich der Gewinnungs- und Förderkosten der Rohsalze.

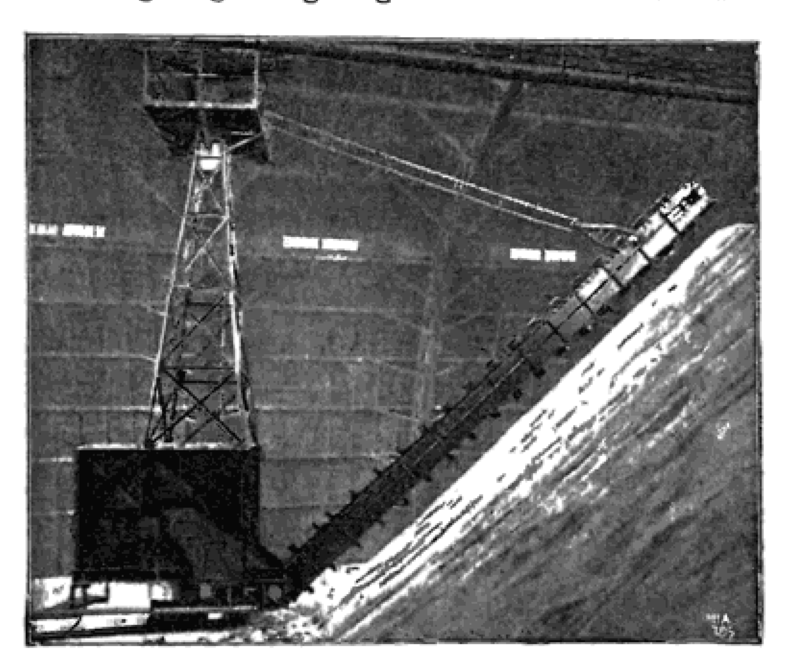


Abb. 112 Abbau-Kratzer der MIAG, Braunschweig, bei der Arbeit.

Bei der allgemeinen Anordnung einer Fabrikanlage ist dafür zu sorgen, daß bei Dampfkraftbetrieb die Verbrauchsstellen, Fördermaschine, Mühle, Lösehaus und Verdampfstation, den Dampf auf kürzestem Wege erhalten. Für neue Anlagen dürfte ausschließlich elektrische Kraftverteilung von einer Zentrale aus in Betracht kommen. Hierbei ist zweckmäßig die gesamte Kraft- und Wärmewirtschaft so zu vereinigen, daß der möglichst hochgespannte Dampf einen Teil seiner Energie unter Entspannung in elektrische Kraft umwandelt, die den Verbrauchsstellen bequem zugeführt werden kann, während ein Teil des mehr oder weniger entspannten Dampfes zu Heizzwecken auf möglichst kurzem Wege in die Fabrik geht. Das bequemste und dehnbarste Mittel bieten in dieser Beziehung die sog. Anzapfturbinen, die ermöglichen, in den weitesten Grenzen den Dampf entweder bis zu hohem Vakuum unter entsprechendem Kraftgewinn zu entspannen oder einen Teil des Dampfes mit einer Spannung abzuzapfen, die für den Wärmebetrieb der Fabrik genügt. Im einfachsten Fall begnügt man sich damit, Dampf mit einem Druck von 3—3,5 *Atm.* abs. abzuzapfen, der zum Betrieb der Löse- und Verdampfeinrichtungen genügt, oder man ordnet eine zweite Zapfstelle an für Dampf mit 1 *Atm.* abs., der für viele einfache Anwärmezwecke genügt, wobei ein entsprechender Mehrgewinn an Kraft erzielt wird. Bei dieser Art der Gliederung hat es wärmetechnisch nichts zu sagen, wenn die Schachtanlage in einiger Entfernung von der Fabrik liegt, und bei sinngemäßer weitestgehender Durchführung kann die einfache Dampfkondensation zur Kraftgewinnung und die Rückkühlung großer Kühlwassermengen, die stets eine Vernichtung erheblicher Wärmemengen bedeutet, ganz oder fast ganz entbehrt werden.

1. *Kaliumchlorid.* Wegen seiner äußeren Ähnlichkeit wurde KCl bis zum Anfang des 18. Jahrhunderts mit $NaCl$ verwechselt, trotzdem man es wiederholt in Händen hatte und auch besondere Wirkungen an ihm beobachtete. Wohl zuerst wurde es gewonnen aus den Rückständen der Gewinnung von Hirschhornsalz aus Pottasche und Salmiak. Nachdem schon um 1650 die Besonderheiten dieses Salzes annähernd bekannt waren, wurde erst durch Davy seine Natur unzweifelhaft festgestellt. Bis zur Aufdeckung der Staßfurter Salzlager wurde KCl aus Pottasche und Salzsäure hergestellt.

KCl kommt vor als Bestandteil der natürlichen Salzablagerungen, rein als Sylvin, Leopoldit, Schätzelit, Hovelit; Hauptnamen nach dem Heilkünstler Sylvius. Krystallisiert regulär: D 1,987 (Przibylla), Härte 2, meist farblos, leicht opak, seltener glasklar. Fernere Naturvorkommen als Carnallit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$), Kainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O$) und Douglasit ($FeCl_2 \cdot 2\,KCl \cdot 2\,H_2O$).

KCl krystallisiert aus Wasser in Würfeln, bei Gegenwart von KJO_3 und K_2CO_3 in Oktaedern, von $HgCl_2$ in Rhombendodekaedern, von Kohlenwasserstoffen in Ikositetraedern. *Schmelzp.* 500°; ist unzersetzt flüchtig. Spezifische Wärme 0,173 bei 14/99° (Regnault), Schmelzwärme 86 *Cal.* pro 1 *kg.* Färbt sich im Kathodenlicht violett. Bildungswärme 105,6 (Thomsen). Lösungswärme $1\,KCl + 200\,H_2O = -4{,}44$ *Cal.* bei 18°.

	Grad	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Loslichkeit·	% KCl	28,5	32	34,7	37,4	40,1	42,8	45,5	48,3	51	53,8	56,6

Loslichkeit bei Gegenwart von KCl und $NaCl$ als Bodenkorper (van't Hoff, d'Ans, Precht-Wittjen). 1000 *Mol.* H_2O losen:

Bei	0°	10°	25°	40°	55°	60°	83°	100°
Mol K_2Cl_2 .	12,5	15,1	19,5	23,6	28,7	29,7	39,0	41,9
Mol. Na_2Cl_2 . .	50,8	45,8	44,5	43,5	44,5	41,9	40,6	39,8

Loslichkeit von KCl bei Gegenwart von $MgCl_2$ (Precht):

Grad	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
11% $MgCl_2$ . . .	14,3	15,9	17,5	19,0	20,5	21,9	23,2	24,5	25,8	27,1	% KCl
15% " . . .	9,9	11,3	12,7	14,2	15,6	17 0	18,3	19,5	20,8	22,1	% "
30% " .	1,6	1,9	3,4	4,2	5,0	5,8	6,5	7,3	8,1	8,9	% "

Loslichkeit von KCl und $NaCl$ in $MgCl_2$-Losung (FEIT, PRZIBYLLA)[1]:

	Grad 15	40	65	90	
Bei 90 g $MgCl_2$ in 1 l	93	135	173	214 g KCl	in 1 l
	172	160	154	148 „ $NaCl$	„ 1 „
„ 190 „ „ „ 1 „	68	100	128	162 „ KCl	„ 1 „
	89	87	87	87 „ $NaCl$	„ 1 „
„ 290 „ „ „ 1 „	43	66	87	114 „ KCl	„ 1 „
	32	37	41	42 „ $NaCl$	„ 1 „

Kp wasseriger KCl-Losungen (GERLACH):

auf 100 g H_2O g KCl	9,2	23,4	36,2	48,4	57,4
Grad	101	103	105	107	108,5

Löslichkeit in Alkohol (BODLÄNDER). 100 g losen bei 14,5°.

bei 3,15	11,6	22,7	44,6	81,5	100% Alkohol
30,3	22,6	15,6	7,0	0,36	0,034 g Salz (LOBRY DE BRUYN)

Allgemeines über die Herstellung von Chlorkalium.

Das Chlorkalium kommt in der Natur als reiner Sylvin (KCl) nur vereinzelt vor und eingelagert zwischen andere Salzgesteine. Größtenteils trifft man es verwachsen an und in Gesellschaft von Steinsalz, Kieserit, Ton, Anhydrit, Eisenoxyd und chemisch verbunden mit Chlormagnesium (Carnallit).

Aufgabe der fabrikatorischen Kaligewinnung ist es, das Chlorkalium von den anderen Bestandteilen des Kalisalzgesteins zu trennen. Diese Trennung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit und Lösegeschwindigkeit der einzelnen Bestandteile in Wasser oder Laugen bei verschiedenen Temperaturen. Ton, Anhydrit und Eisenoxyd sind unlöslich und somit ohne weiteres, wenn auch nicht immer ohne Schwierigkeit, von den löslichen Salzen zu trennen.

Die Löslichkeit von KCl für sich allein oder zusammen mit $NaCl$ erhöht sich mit zunehmender Temperatur ganz wesentlich; bei $NaCl$ allein nimmt sie dagegen nur unerheblich zu, in Lösungen, die mit KCl gesättigt sind, sogar ab. Anwesenheit von $NaCl$ beeinträchtigt die Löslichkeit von KCl; in noch weit größerem Maße tut dies $MgCl_2$, welches bei allen Temperaturen die größte Löslichkeit für sich in Anspruch nimmt. $NaCl$ (neben KCl) zeigt bei Erwärmung in $MgCl_2$ Lösung, entsprechend deren $MgCl_2$-Gehalt, verschieden große Löslichkeit, u. zw. ist sie unter 200 g $MgCl_2$ in 1 l abnehmend, bei 200 g gleichbleibend und bei höheren $MgCl_2$-Gehalten zunehmend (s. oben stehende Zahlentafeln).

Kieserit zeichnet sich zwar auch durch große Löslichkeit, stark zunehmend mit Temperatursteigerung, aus, hat aber die geringste Lösegeschwindigkeit, die durch Anwesenheit von $MgCl_2$ auch noch weiter herabgesetzt wird, was im gleichen Maße übrigens auch für seine Löslichkeit gilt. Durch diese Gesetzmäßigkeiten ist der Trennung des Chlorkaliums von den übrigen löslichen Rohsalzbestandteilen der Weg gewiesen.

Ist KCl nur von $NaCl$ zu trennen, handelt es sich also um die Verarbeitung von Sylvinit, so wird eine heiß gesättigte Lösung von diesem Salz bei Abkühlung Chlorkalium auskrystallisieren lassen. Die Mutterlauge wird bei Erwärmen mit neuem Rohsalz wieder KCl aufnehmen, um es beim Abkühlen ausfallen zu lassen, u. s. f.

Kommt wie beim Hartsalz noch Kieserit zum Sylvin-Steinsalz-Gemisch hinzu, so pflegt man den Löseprozeß zu beschleunigen und bei Temperaturen von etwa 90° vorzunehmen, um dem Kieserit, trotz seiner geringen Lösegeschwindigkeit, so wenig wie möglich Gelegenheit zum Mitinlösunggehen zu geben. Durch den Hinzutritt von $MgCl_2$ (Carnallit) wird die Trennung von KCl und $MgSO_4$ im angegebenen Sinne begünstigt. Die Mutterlaugen vom Hartsalzlösen werden in stetem Kreislauf, wie beim Sylvinitlösen, durch Erwärmen mit Hartsalz KCl aufnehmen, um es beim Erkalten wieder auszuscheiden u. s. f.

---

[1] Vollstandigere Zahlentafel in MICHELS PRZIBYLLA, Die Kalirohsalze. S 106. Spamer 1916.

Der $MgCl_2$-Gehalt der im Kreislauf befindlichen Laugen würde allmählich zunehmen und den Löseprozeß mehr und mehr ungünstig beeinflussen müssen, wenn nicht ein Teil der Lauge (etwa 10%) und somit auch $MgCl_2$ während des Fabrikationsganges regelmäßig verlorenginge, u. zw. mit dem Löserückstand und dem Rohchlorkalium beim Trocknen. Dieses Manko an Mutterlauge wird ausgeglichen durch die beim Deckprozeß (s. später) anfallenden Mutterlaugen. Auf diese Weise kann der $MgCl_2$-Gehalt der im Umlauf befindlichen Mutterlaugen nicht über ein gewisses Maß hinausgehen. Bestimmend für die Festsetzung der $MgCl_2$-Konzentration in der Löselauge ist die Korngröße des Kieserites. Je grobkörniger der Kieserit ist, desto geringer ist seine Lösegeschwindigkeit, umsoweniger $MgCl_2$ darf die Löselauge enthalten.

Beim Carnallitverlösen gehen neben KCl große Mengen von $MgCl_2$ in Lösung, die aus dem Betriebe in Form von Laugen ausscheiden müssen. Es kann somit beim Carnallitlösen nur ein Teil der anfallenden Mutterlauge beim Löseprozeß Verwendung finden, während der Rest, nachdem er zur Vermeidung allzugroßer Kaliverluste eingedampft worden ist, als kaliarme Endlauge abgestoßen werden muß. Der hohe $MgCl_2$-Gehalt der zum Lösen verwendeten Laugen beeinträchtigt die Löslichkeit des KCl und begünstigt, wenn auch nur in geringem Maße, das Mitauflösen von $NaCl$. Die Folge davon ist ein minderwertiges, stark $NaCl$-haltiges Rohchlorkalium.

Auch das aus dem Sylvinit- und Hartsalz-Lösebetrieb stammende Rohchlorkalium fällt niemals $NaCl$-frei aus, weil die beim Löseprozeß sich ergebenden Lösungen wohl an $NaCl$, aber nicht an KCl gesättigt sind. Das Sättigungsgleichgewicht stellt sich so langsam ein, daß man es in der Praxis niemals ganz erreicht. Man bricht also das Lösen vorher ab, was zur Folge hat, daß beim Abkühlen der Lösung neben KCl auch $NaCl$ zur Abscheidung gelangt. Für niedrigprozentige Handelsmarken (40%iges Düngesalz, 70%iges Chlorkalium) kann dieses $NaCl$-haltige Chlorkalium genügen, für hochwertigere Produkte muß es von $NaCl$ mehr oder weniger befreit werden. Zu diesem Zwecke wird das Rohchlorkalium mit kaltem Wasser behandelt (gedeckt), wobei entsprechend der hohen Löslichkeit des $NaCl$ bei niederen Temperaturen dieses Salz herausgelöst wird.

Darstellung von Chlorkalium aus Carnallit.

Anfängliche Bemühungen (Frank 1860), den Rohcarnallit durch Glühen derart zu zerlegen, daß das konstitutionell beigemengte $MgCl_2$ in MgO und HCl zerlegt wurde, wonach im Salzgemisch einfach als solches durch Wasser ausziehbares KCl entstehen sollte, wurden sehr bald durch Einführung rein salinischer Verfahren gegenstandslos. Unter Führung von H. Grüneberg wurde damals, gestützt auf Erfahrungen in der Verarbeitung der Meermutterlaugen, der Carnallit in heißem Wasser konzentriert gelöst; die Lösungen gaben einen ersten und die Mutterlaugen nach Verdampfung einen zweiten Anschuß von mehr oder weniger reinem KCl. Bei der Verdampfung der zweiten Mutterlauge entstand unter Hinterlassung einer ganz kaliarmen, für die weitere KCl-Gewinnung bedeutungslosen Lauge, der Endlauge, ein Anschuß von künstlichem Carnallit, der wie Rohcarnallit auf KCl verarbeitet werden konnte. Es würde zu weit führen, alle die Wandlungen, die die Carnallitverarbeitung seit jener Zeit durchgemacht hat, im einzelnen zu verfolgen; nur sei hervorgehoben, daß man schon damals mehrere Verfahren vorschlug und probierte, die sich aber erst in neuerer Zeit als überaus nützlich erwiesen haben. Längere Zeit hindurch stützte sich die Verarbeitung des Carnallitrohsalzes (Zusammensetzung s. S. 323) allein auf die Erkenntnis, daß der für KCl-Gewinnung maßgebliche Hauptgemengteil, der reine Carnallit, nicht nur in heißem Wasser, sondern auch in ebensolcher $MgCl_2$-Lösung leicht und schnell löslich ist, während Kieserit und Steinsalz neben den sonstigen Rückständen mehr oder weniger ungelöst bleiben,

so daß nach erfolgter Trennung von Lösung und Rückständen aus jener beim Erkalten Chlorkalium gewonnen wird. (Bei einer gewissen $MgCl_2$-Konzentration der Lösungen krystallisiert nicht mehr KCl, sondern das Doppelsalz $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ aus).

Die Mannigfaltigkeit der Kalirohsalze in ihrem verschiedenen Vorkommen bezüglich Zusammensetzung und Struktur gab immer wieder Veranlassung, die fabrikatorische Verarbeitung der Rohsalze abzuändern.

Nachdem schon in den Achtzigerjahren des vorigen Jahrhunderts einige weitblickende Leiter von Kalifabriken sich bemüht hatten, durch systematische Arbeiten den Boden der Empirie zu verlassen, gaben die VAN'T HOFFschen klassischen Arbeiten über die ozeanischen Salzablagerungen kräftigsten Anstoß zur Ergründung der für die Verarbeitung der Kalirohsalze maßgebenden theoretischen Vorbedingungen. Um ein Nebeneinander von gleichen Arbeiten zu ersparen und die einzelnen Fabrikleitungen zu entlasten, wurde die KALI-FORSCHUNGS-ANSTALT (KAFA) ins Leben gerufen mit der Aufgabe, die wissenschaftliche Erforschung der Gesetzmäßigkeiten von Salzlösungen und der Bearbeitung aller die Kaliindustrie betreffenden Fragen systematisch zu betreiben.

Die schon im Weltkrieg und nach dem Krieg aufgetretenen industriellen und wirtschaftlichen Zeitströmungen: Rationalisierung, Organisation u. s. w., sind auch auf die neuere Entwicklung der Kaliindustrie nicht ohne starken Einfluß geblieben. Stillegung schwacher Werke und Ausbau der starken, bei durchgreifender Vereinfachung der Arbeitswege, haben zu gewaltig gesteigerten Tagesverarbeitungen einzelner Werke geführt.

Nach den angedeuteten Wandlungen läßt sich heute die Verarbeitung der Carnallitrohsalze in folgende Methoden einteilen:

1. Vollkommenes Lösen. Das gesamte Chlorkalium wird mit kaliarmer Löselauge in Lösung gebracht. Ein gewisser $MgCl_2$-Gehalt darf beim Lösen nicht überschritten werden, Chlorkalium krystallisiert aus, die Mutterlauge wird wegen ihres zu hohen KCl-Gehaltes eingedampft und dieser in Form von künstlichem Carnallit zum größten Teil gewonnen. Die resultierende sog. Endlauge enthält nur noch etwa $15 \div 20\,g\,KCl$ pro $1\,l$, und es verlohnt sich nicht, auch diese geringen Kalimengen noch zu gewinnen. Der künstliche Carnallit wird wie das Carnallitrohsalz auf Chlorkalium verarbeitet.

2. Unvollkommenes Lösen, d. h. teils Lösen, teils Zersetzen des im Rohsalz enthaltenen Carnallites durch eine kalireiche Löselauge, die für das Carnallitchlormagnesium voll aufnahmefähig ist, nicht aber für das Chlorkalium. Auch hier darf nur bis zu einem gewissen $MgCl_2$-Höchstgehalt gelöst werden, um beim Auskrystallisieren aus der vorher vom ausgefällten Chlorkalium abfiltrierten Lösung carnallitfreies Chlorkalium zu erhalten. Die Mutterlauge muß wie unter 1. eingedampft und weiter verarbeitet werden.

3. Kaltes Zersetzen. Der Carnallit des Rohsalzes wird mit einer Zersetzungslauge kalt zersetzt. Chlormagnesium geht in Lösung, Chlorkalium wird in feinkörniger Form ausgefällt. Die Mutterlauge wird eingedampft und der größte Teil des in ihr enthaltenen KCl in Form von künstlichem Carnallit erhalten, der entweder für sich oder mit dem Rohsalz zusammen wiederum kalt zersetzt wird.

4. Unvollkommenes Lösen auf Endlauge. Während bei den eben beschriebenen Verfahren die Mutterlauge, weil noch kalihaltig (d. i. etwa $45\,g\,KCl$ pro $1\,l$), den teuren Eindampfprozeß durchmachen muß, ehe die kaliarme Endlauge resultiert, entsteht diese Endlauge hier durch den Lösevorgang. Die $MgCl_2$-Konzentration wird dabei weit über die Carnallitbildungsgrenze hinaus getrieben. Wasser und jede Lauge, Endlauge ausgenommen, wirken dabei unter Auflösung des gesamten $MgCl_2$ derart auf den Carnallit ein, daß nur ein Teil des KCl in Lösung geht, während der andere Teil als Krystallmehl ausfällt. Ehe man eine solche Lösung zum Auskrystallisieren von künstlichem Carnallit abkühlen läßt, ist

das ausgefällte KCl abzuscheiden. Der künstliche Carnallit wird entweder zusammen mit neuem Rohsalz verarbeitet oder besser für sich allein kalt zersetzt. In Verbindung mit dem Kaltzersetzen verdient dieses Verfahren heute besondere Beachtung.

Vollkommenes Lösen mit Endlauge, das im wesentlichen auf einer Veredelung niederwertiger Carnallitrohsalze auf dem Wege des Umkrystallisierens beruht, mit der Maßgabe, daß der so gewonnene künstliche Carnallit nach Methode 4 aufgearbeitet wird, dürfte beim derzeitigen Stande der Technik ohne Wert sein.

Entsprechend der Eigenart der zu verarbeitenden Rohsalze betreffs Zusammensetzung kommen mannigfaltige Kombinationen der 4 Hauptmethoden untereinander zur Anwendung. Hierbei spielen auch der Umfang der Sulfatproduktion und die Dampfwirtschaft der Werksanlage eine Rolle.

Carnallitrohsalze mit hohem Sylvingehalt, mit viel feinkörnigem Kieserit und solche, die viel tonige Beimengungen enthalten, verlöst man „vollkommen" nach 1. Dagegen ist das unvollkommene Lösen angezeigt bei sylvinarmen Carnallitrohsalzen, die auch arm an Schlammbildnern, also an tonigen Beimengungen, Tachhydrit und Kieserit in feinkörniger Form sind. Grobkörniger Kieserit ist nicht hinderlich. Die Schlammbildner vereinigen sich bei unvollkommener Lösung mit dem ausgefällten Chlorkalium, mit dem sie zusammen auf die Handelsmarke „40%iges Düngesalz" verarbeitet werden. Man spricht daher von „Lösen auf hohen Schlamm" bzw. von „Heißschlämmverfahren". Das unvollkommene Lösen wird weiter auf solchen Werken mit Erfolg angewendet, die neben Carnallit auch Hartsalz fördern und verarbeiten. In diesem Falle wird die heiße Lösung vom Hartsalzlöseprozeß dazu verwendet, um damit den Carnallit unvollkommen zu verlösen.

Auch für das Kaltzersetzen eignen sich nur Carnallitrohsalze, die arm an Sylvin und Schlammbildnern in obigem Sinne sind; insbesondere dürfen sie Kieserit nur in grobkörnigem Zustande enthalten. Um dieses Verfahren auch bei sylvinhaltigem Rohsalz anwenden zu können, wird eine Nachbehandlung der anfallenden Zersetzungsrückstände, in denen sich der Sylvin wieder vorfindet, notwendig. Man verlöst diese nach dem Hartsalzlöseverfahren, u. zw. je nach den Verhältnissen und Umständen zusammen mit aus der Grube gefördertem Hartsalz.

Die Verarbeitung des Carnallitrohsalzes gliedert sich nun, wie folgt, in Mahlen, Lösen bzw. Zersetzen, Krystallisation bzw. Dekantation oder Filtration, Decken und Trocknen des gewonnenen Rohchlorkaliums und, wo nötig, noch in Eindampfen der Mutterlauge und Verarbeitung des künstlichen Carnallits, ferner in das Einlagern und Verladen des Fertigfabrikates.

Mahlen. Betreffs Mahlung der Rohsalze kann auf das bereits S. 324 Erwähnte verwiesen werden. Da es sich beim Carnallit um ein Kalisalz handelt, welches sich sehr leicht löst, ist, wenn nicht etwa erhebliche Mengen schwerer löslichen Sylvins beigemengt oder die Salze stark verwachsen sind, grobe Mahlung durchaus ausreichend, ja sogar vorteilhaft, weil dann auch die beigemengten Salze Kieserit und Steinsalz grobstückiger bleiben und besser der Mitauflösung entzogen und die Löserückstände lockerer werden. Sonst genügt in den meisten Fällen die Mahlung durch Glockenmühlen, notfalls solchen mit Feinmahlkränzen (a. a. O.).

Besonders wichtig ist für die zu verarbeitenden Rohsalze die Probenahme, einesteils um als Grundlage für die Abrechnung zwischen Bergwerk und Fabrik zu dienen, anderenteils um die Güte der qualitativen Leistungen des Bergwerks einerseits, andererseits der Fabrik zu bestimmen. In diesem Sinne haben die beiden sich ergänzenden Betriebe entgegengesetzte Neigungen. Der Bergmann wünscht natürlich hohe Analysenzahlen zu sehen, der Chemiker niedrige, weil dann seine Ausbeuteziffern sich verbessern; umsomehr ist eine einwandfreie Probenahme notwendig. Carnallitrohsalz bietet hier insofern eine besondere Schwierigkeit, als die Zertrümmerung der Salze beim Mahlen sehr ungleichmäßig ist. „Carnallit" ist viel weicher als Steinsalz und Kieserit; infolgedessen enthalten die feinen Anteile des Mahlguts zuviel Carnallit, sind also höher im KCl-Gehalt als der Durchschnitt. Auf die Dauer gute Durchschnitte erhält man, wenn regelmäßig jeder fünfte, zehnte oder gar fünfzigste Förderwagen streng und ohne jede Wahl durch eine Feinmühle geschickt wird. Das so erhaltene Haufwerk feinen Salzes wird durch die sog. Kreuzprobe durch wiederholte Teilung auf eine Menge zurückgeführt, die für weitere Behandlung im Laboratorium geeignet ist. Bedenklich ist, wie es früher

vielfach geschah, die Probe so zu entnehmen, daß in einer Förderrinne, durch die alles zu verarbeitende Rohsalz hindurchläuft, ein Schlitz angebracht wird, der von Zeit zu Zeit irgendwie mechanisch geöffnet wird, weil hierbei meist zuviel feines Mahlgut in die Probe kommt. Bewährt hat sich unter anderen eine Einrichtung, wonach einer der Becher des meist vorhandenen Elevators, der das gesamte Rohsalzmahlgut wieder hoch zu fördern hat, mit einem Stift versehen ist, der auf einen Hebel so aufschlägt, daß dadurch in der Elevatorröhre eine Klappe geoffnet wird, durch die dann der Inhalt eben jenes Bechers nach außen fällt, u. zw. in eine Feinmühle. Das Feinmahlgut dieser Mühle, das je nach Zahl der vorhandenen Becher den 30.–50. Teil der gesamten zu verarbeitenden Rohsalzmenge beträgt, wird dann entweder, wie oben angedeutet, geteilt oder besser durch einen zweiten kleineren Elevator geschickt, der ähnlich wie der Hauptelevator zur Teilung eingerichtet ist. Brauchbare Teilapparate zur Behandlung der Feinproben haben u. a. auch GEISSLER, MEHNS und HUTTNER konstruiert. Z. B. wirkt der MEHNSsche Probenehmer so, daß, wie die Patentschrift sagt, das Material in fallender Bewegung durch einen oder mehrere Zylinderpaare geführt wird, welche eine senkrechte Welle umschließen und mit dieser verbunden in Drehung versetzt werden, wobei ein Teil als Probe abgesondert wird, während der Hauptteil aus dem Apparat austritt und zum Gesamtmahlgut zurückkehrt. Notfalls wird die Teilung in gleichem Sinne wiederholt. GEISSLER arbeitet mit übereinandergebauten, mit Schlitzen versehenen, langsam rotierenden Trommeln, von denen jede einen Teil des Mahlguts nach unten weitergibt. HUTTNER verwendet mehrere übereinandergebaute, mit Schlitzen versehene Transportschnecken. Alle mechanischen Probenahmeeinrichtungen müssen vollkommen trocken untergebracht sein, weil zutretende Feuchtigkeit die Salze zusammenballen läßt und die Wirkung illusorisch macht; die betreffenden Räume müssen also heizbar sein.

Die für die Verarbeitung entsprechend vorbereiteten Salze werden von den Mühlen durch den schon erwähnten Elevator einer Transportvorrichtung (Band oder Schnecke) zugeführt, die die Salze in das unmittelbar angebaute Lösehaus, u. zw. in seinen obersten Teil, befördert. Zuweilen sind die Löseeinrichtungen unmittelbar unterhalb jener Transporteinrichtungen angeordnet. Zweckdienlich ist, große Sammelsilos oder über jeder Löseeinrichtung Einzelsilos anzubringen, die den Lösebetrieb unabhängig von der Zuführung durch die Grube machen und andererseits ermöglichen, die zum Lösen jeweils nötige Menge Salz den Löseapparaten je nach Erfordernis zuzuführen.

Vollkommenes Lösen. Die Löselauge für das Rohsalz setzt sich zusammen aus Chlorkaliumdecklaugen, Schlammwaschlaugen, Chlorkaliummutterlaugen und sonstigen KCl- und $MgCl_2$-haltigen Laugen, die alle tunlichst mit $NaCl$ gesättigt sein sollen. Zumischung von Endlauge ist zu vermeiden. Gelöst wird bei oder annähernd bei Kochwärme, d. i. bei etwa 100°. Geheizt wird mit frei einströmendem Dampf oder mittelbar durch Schlangen.

Bei reiner Carnallitverarbeitung auf KCl genügt die Heizung mit einströmendem Dampf, weil Schwierigkeiten mit der Unterbringung der Laugen durch das hinzutretende Kondenswasser nicht entstehen. Findet gleichzeitig Hartsalzverarbeitung oder Sulfatfabrikation statt, dann empfiehlt sich, indirekt zu heizen. In diesem Fall muß die Löselauge ärmer an $MgCl_2$ sein. Im übrigen hat sich die Zusammensetzung der Löselauge stets der des Rohsalzes anzupassen. Enthält das Rohsalz freies KCl, dann muß sie reicher an $MgCl_2$ sein.

Aus der Menge und Zusammensetzung der Mutterlauge bei Kenntnis der Zusammensetzung der heißen Lösung oder der Löselauge läßt sich alles übrige berechnen.

Löselauge + Rohsalz = heiße Lösung = Krystallisat + Mutterlauge

$$m\,[49{,}2\,MgCl_2 + 4{,}86\,MgSO_4 + 4{,}4\,K_2Cl_2 + 10{,}1\,Na_2Cl_2 + 1000\,H_2O] + \underbrace{u\,[K_2Cl_2 + 2\,MgCl_2 + 12\,H_2O]}_{60\,\%\text{iges Carnallitrohsalz}}$$

$$= \underbrace{x\,K_2Cl_2 + y\,Na_2Cl_2}_{\text{Krystallisat}} + \underbrace{[67{,}5\,MgCl_2 + 4{,}1\,MgSO_4 + 3{,}7\,K_2Cl_2 + 3{,}0\,Na_2Cl_2 + 1000\,H_2O]}_{\text{Mutterlauge}}$$

$$\begin{array}{lll} m = 0{,}844 & = 21{,}2\ kg = 17\ l & \text{Löselauge} \\ u = 13 & = 7{,}22\ kg = 11{,}9\ kg & \text{Carnallitrohsalz } 60\,\%\text{ig} \\ x = 13 & = 1{,}94\ kg\ \text{Chlorkalium} & \rbrace\ 2{,}58\ kg\ \text{Krystallisat} \\ y = 5{,}5 & = 0{,}64\ kg\ \text{Chlornatrium} & \\ & \quad 25{,}8\ kg = 20{,}2\ l & \text{Mutterlauge} \end{array}$$

1000 dz Rohcarnallit 60%ig erfordern 143 m^3 Löselauge und ergeben 216 dz Krystallsalz 75%ig und 170 m^3 Mutterlauge obiger Zusammensetzung. Die Zusammensetzung der Löselauge ist von großer Wichtigkeit. Auch sollen zu ihrer Bereitung nur gutgekühlte Laugen Verwendung finden. Der Maßstab für die richtige Löse-

laugeneinstellung ist der $MgCl_2$-Gehalt. Dieser soll möglichst hoch sein, einesteils, weil dann die Lauge zwangläufig kaliarm, also KCl-aufnahmefähig gehalten wird, andereriteils, weil ein hoher $MgCl_2$-Gehalt das Mitauflösen des Kieserits ($MgSO_4 \cdot H_2O$) hintanhält. Nach Studien KÜPPERs soll für die Löselauge bei indirekter Beheizung folgende Zusammensetzung angestrebt werden:

24,5° S[1] (D 1,245); 232 $MgCl_2$, 29 $MgSO_4$, 33 KCl, 58 $NaCl$ g/l

Wird direkt geheizt, tritt also der Heizdampf in die Lösung ein, so ist wegen der eintretenden Verdünnung durch das Kondensat (man rechnet dabei pro 1000 *dz* Rohsalz etwa 10 *t* Dampf = 10 m^3 Kondenswasser) die $MgCl_2$-Konzentration zu erhöhen und die Lauge zu halten auf

26,3° S; 249 $MgCl_2$, 31 $MgSO_4$, 35 KCl, 63 $NaCl$ g/l.

Nach KÜPPER soll die heiße Lösung folgendermaßen zusammengesetzt sein:

31,1° S, 298 $MgCl_2$, 18 $MgSO_4$, 115 KCl, 46 $NaCl$ g/l entsprechend einer Mutterlauge von 27,5° S; 317 $MgCl_2$, 24 $MgSO_4$, 27,5 KCl, 17,5 $NaCl$ g l.

Würde also die $MgCl_2$-Konzentration über 317 *g* $MgCl_2$ in 1 *l* hinausgetrieben werden, so wäre wieder Carnallit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ im Krystallisat vorzufinden. Die Praxis zeigt aber, daß sich unter Umständen schon bei 285 ÷ 290 *g* $MgCl_2$ in der Mutterlauge das Doppelsalz neben KCl ausscheidet, ohne daß es bisher gelungen ist, eine Erklärung dafür zu finden[2]. Dieser Unsicherheit kann man jedoch durch eine Hilfsmaßnahme begegnen. Man überschreitet dabei bewußt etwas die Carnallitgrenze und setzt dann zu der geklärten heißen Lösung so viel Wasser hinzu, daß eine Carnallitausscheidung eben vermieden wird. Vorherige Klärung ist von Wichtigkeit, weil sonst in der Lösung mitschwimmende Salze, wie Kieserit und Steinsalz, durch den Wasserzusatz mit in Lösung gehen würden, was ja gerade zur Erzielung eines hochwertigen Produktes vermieden werden soll. Ein hoher $MgSO_4$-Gehalt in der Lösung führt zur Bildung kalihaltiger Schlämme (von Langbeinit) und somit zu Verlusten. Bei der Verarbeitung von Hartsalzen ist auf diesen Umstand ganz besonders zu achten (s. Hartsalzlösen).

Unvollkommenes Lösen. Hierbei ist eine genaue Einstellung der Löselauge nicht erforderlich. Der $MgCl_2$-Gehalt kann innerhalb weitgesteckter Grenzen etwa zwischen 100—200 *g/l* variieren. Je niedriger der $MgCl_2$-Gehalt, je höher ihr KCl-Gehalt, um so größer ist die Menge der anfallenden KCl-Schlämme und um so geringer der Löselaugenbedarf. Bei etwa 120 *g* $MgCl_2$ in 1 *l* kommt man hier mit etwa der Hälfte der Löselauge gegenüber dem vollkommenen Lösen aus, was zu einer ansehnlichen Wärmeersparnis nicht nur beim Vorwärmen dieser geringeren Löselaugenmenge, sondern auch beim Eindampfen der entsprechend geringeren Mutterlaugenmenge führt und außerdem eine Verkleinerung der Kühleinrichtung ermöglicht. Da sich der Löseprozeß über seine ganze Dauer mit Chlorkalium als Bodenkörper, dem durch Zersetzen ausgefällten KCl, abspielt, so erzielt man bedeutend höhere KCl-Konzentrationen in der heißen Lösung als beim vollkommenen Lösen, bei dem gegen Ende des Löseprozesses $NaCl$ als Bodenkörper vorherrscht. Das Krystallisat fällt infolgedessen beim unvollkommenen Lösen entsprechend hochprozentig aus. Das ausgefällte (geschlämmte) Chlorkalium wird vom Salzschlamm (Ton, Anhydrit, feinverteiltem Kieserit und Steinsalz) nicht getrennt, sondern nur von den gröberen Löserückständen, was voraussetzt, daß beim Vermahlen des Carnallitrohsalzes auf gleichmäßiges, grobkörniges Mahlgut unter Vermeidung des Anfalles feinkörniger

[1] °S bedeutet die vom Verfasser eingeführte Gradangabe einer Spindel, die so kalibriert ist, daß die Grade so viel *g* anzeigen, als 100 cm^3 der fraglichen Lauge mehr wiegen als 100 *g*, mit anderen Worten: hat eine Lauge ein *spez. Gew.* von 1,245 *g*, dann zeigt die Spindel 24,5°.

[2] Die $MgCl_2$-Grenze für Carnallit wird bei Gegenwart, wenn auch geringer Mengen, von Rubidiumsalzen herabgedrückt, und es kann sehr wohl sein, daß diese Erfahrung eine Klärung für die beobachteten Unstimmigkeiten gibt, zumal die Rubidiumsalze sich in den Mutterlaugen bis zu einem gewissen Grade anzureichern pflegen.

Mengen geachtet wird. Dieses Chlorkalium ergibt, mit dem Schlamm zusammen verarbeitet, mittlere Handelsmarken (Düngesalze).

Bezüglich der Begrenzung des $MgCl_2$-Gehaltes in der heißen Lösung gilt auch hier das zum vollkommenen Lösen Gesagte.

Kaltes Zersetzen (auch kaltes Lösen oder Kaltschlämmen genannt) wird für das Weiterverarbeiten von künstlichem Carnallit fast ausnahmslos angewendet. Ferner ist es besonders geeignet für hochwertige Bergcarnallite. Zum Zersetzen dieser $MgCl_2$-reichen Rohstoffe eignen sich besonders gut die aus dem Sulfatprozeß stammenden Laugen: Kalimagnesia- und Sulfatlauge. Das Verfahren ist für eine zweckmäßige Unterbringungsmöglichkeit solcher Laugen, also für die Sulfatfabrikation, von Bedeutung. Um zu Mutterlaugen höchster $MgCl_2$-Konzentration zu gelangen, ist das Zersetzen ohne Carnallit als Bodenkörper während des ganzen Zersetzungsvorganges nicht möglich. Daher wird zweckmäßig in zwei Etappen gearbeitet: 1. beim Vorzersetzen auf Mutterlauge von etwa 300 *g* $MgCl_2$ in 1 *l* und 2. beim Nachbehandeln und Fertigzersetzen des Zersetzungsgutes auf eine Zwischenlauge von etwa 230 *g* $MgCl_2$ in 1 *l*. Diese Zwischenlauge findet dann wieder beim Vorzersetzen Verwendung.

Weniger hochwertige Bergcarnallite zersetzt man entsprechend ihrem geringeren $MgCl_2$- (Carnallit-) Gehalt mit $MgCl_2$-reicheren Laugen, die aber tunlichst an $NaCl$ ungesättigt sein sollen. Die Erfüllung der letzteren Bedingung ist wichtig, weil sonst bei ansteigender $MgCl_2$-Konzentration und gleichbleibender Temperatur $NaCl$-Ausscheidungen aus der Lauge erfolgen, die sich dem Zersetzungs-Chlorkalium beigesellen.

Die Zersetzungslauge wird hergestellt durch Mischung der Laugen aus der Sulfatfabrikation, aus Decklaugen und Zersetzungsmutterlauge unter ev. Wasserzusatz und soll etwa folgende Zusammensetzung haben:

26,6° S; 58,1 KCl, 263,3 $MgCl_2$, 13,4 $MgSO_4$, 47,5 $NaCl$ *g l*

Die Zusammensetzung der Zersetzungsmutterlauge ist dann entsprechend

29,2° S, 41,1 KCl, 311,2 $MgCl_2$, 29,3 $MgSO_4$, 33,0 $NaCl$ *g l*.

Wie oben arbeitet man auch hier in 2 Etappen, bei sylvinhaltigem Rohsalz notfalls mit heißer Nachbehandlung des Zersetzungsrückstandes.

Die Trennung des Zersetzungs-Salzlaugengemisches von den Zersetzungsrückständen, bestehend aus Steinsalz, Kieserit, Anhydrit, Sylvin, geht in den Löseeinrichtungen vonstatten. Das Salzlaugengemisch wird dann außerhalb derselben einem Raffinierprozeß unterworfen, bevor man das Chlorkalium zur Abscheidung bringt. Dieses Raffinieren unterstützt man dadurch, daß man das Salzlaugengemisch mit einer neutralen Lauge, d. i. Zersetzungsmutterlauge, versetzt, es gleichsam verdünnt und dadurch die spezifisch schwereren Verunreinigungen, wie Kieserit, Steinsalz und Anhydrit leichter zur Ausscheidung bringt, sodaß hauptsächlich nur noch das spezifisch leichteste Produkt, das Chlorkalium, in Schwebe bleibt. Dieses Hilfsmittel wird natürlich ebensogut bei dem Heißschlämmverfahren mit Erfolg angewendet.

Für das Lösen auf Endlauge kommen alle KCl-reichen Laugen in Frage bis zu den KCl-armen Mutterlaugen. Je KCl-reicher bzw. $MgCl_2$-ärmer eine Löselauge ist, desto weniger benötigt man davon beim Löseprozeß, desto größer ist die Ersparnis an Wärme und Kühleinrichtung, um so mehr erhält man Zersetzungschlorkalium und um so weniger künstlichen Carnallit. Allerdings ist für die praktische Durchführung des Prozesses einem Mindestgehalt der Lauge an $MgCl_2$ dadurch eine Grenze gesetzt, daß das Abschlämmen bei zu reichlicher KCl-Abscheidung auf Schwierigkeiten stößt: Die Schlämmflüssigkeit wird zu breiig. Man begrenzt daher den $MgCl_2$-Spielraum nach unten mit etwa 180 *g/l*. Es ist auch dann noch zur Erleichterung des Abschlämmens empfehlenswert, der verhältnismäßig recht dicken Lösezersetzungsflüssigkeit bereits geklärte, d. i. die von den KCl-Ausscheidungen befreite heiße Lösung als Transportlauge zuzumischen. Die nach Erkalten erhaltene Mutterlauge ist Endlauge mit etwa 380 *g* $MgCl_2$ und 16 *g* KCl in 1 *l*.

Diese Endlauge dient beim „Lösen mit Endlauge“ als Löselauge. Sie nimmt beim Lösen das gesamte KCl und $MgCl_2$ auf, unter Bildung einer Lösung bei 105° von

$$33{,}8^0 S;\ 84{,}3\ KCl,\ 394{,}3\ MgCl_2,\ 14\ MgSO_4,\ 37{,}3\ NaCl,$$

um diese Salze beim Erkalten als künstlichen Carnallit unter Rückbildung derselben Endlauge wieder fallen zu lassen. Der hierbei erhaltene künstliche Carnallit ist sehr rein und liefert beim Kaltzersetzen ein hochprozentiges Chlorkalium.

Der Löseprozeß wurde lange Zeit in Lösekesseln, u. zw. in sog. Spitzkesseln mit direktem Dampf oder in Rührwerkskesseln mit indirekter Beheizung, vorgenommen. Man arbeitete periodisch. Wachsende Ansprüche an eine Verbilligung der Fabrikation, Steigerung des Durchsatzes und Vereinfachung der Betriebsweise führten zum kontinuierlichen Lösen.

Die kontinuierlichen Löseapparate fanden nach anfänglichen Mißerfolgen mit verschiedenen Konstruktionen allmählich Eingang in die Kaliindustrie und haben die Lösekessel in der Nachkriegszeit vollständig verdrängt. Die meisten von ihnen bestehen aus einem langgestreckten, oben leicht abgedeckten Trog von 10 bis zu 30 *m* Länge oder aus einer Trommel, in die Rührwerke, Bleche oder rotierende Trommeln eingebaut sind, die das an einem Ende zuströmende Rohsalz umrühren und zum andern Ende hinführen und dort mittels Becherwerks den Löserückstand auswerfen. Die gut vorgewärmte Löselauge bewegt sich in gleicher oder entgegengesetzter Richtung. Die Heizung erfolgt während des Lösevorgangs entweder durch offene Dampfdüsen oder durch Heizrohrbündel, die entweder im Innern des Löseapparats fest eingebaut oder von oben her in aufklappbaren Heizregistern eingesenkt sind. Die Abmessungen sind so zu gestalten, daß die Salze und die Laugen eine gewisse Zeit brauchen, um den Apparat zu durchwandern; denn die Sättigung einerseits und die Auslösung des Rohsalzes andererseits sind an eine gewisse Reaktionsgeschwindigkeit gebunden. Wesentlich ist, daß die Laugen bei Sättigung mit Salz sehr viel dichter werden; es ist deshalb durch Einteilung des Lösetrogs in einzelne Kammern oder durch eingebaute Wehre u. dgl. dafür zu sorgen, daß weder die dünne Löselauge auf kürzestem Wege von der Einlaufstelle zum Ausgang fließt, noch die mehr oder weniger starke Lauge am Boden des Troges zurückstaut. Wie bei allen kontinuierlichen Verfahren ist auch hier die Gleichmäßigkeit der Arbeitsbedingungen erstes Erfordernis. Ist die Rohsalzzuführung entsprechend geregelt, dann begegnet der Löser etwaigen Schwankungen in der Zusammensetzung des Rohsalzes durch Regulierung des Laugenzuflusses und des Heizdampfes mit der Maßgabe, daß die abfließende Rohlösung stets gleich stark und gleich warm ist.

Hauptvorteile der kontinuierlichen Löseapparate sind ihre große Leistungsfähigkeit auf verhältnismäßig engem Raum, bis zu 50 000 *dz* Carnallit in 24^h, ferner die völlig gleichbleibende Belastung von Kraftzentrale und Kesselhaus. Hauptnachteil: die Rohlösungen fallen schlammiger als bei diskontinuierlichem Lösen aus, was bei manchen Rohsalzen die Anwendung dieser Löseapparate fast unmöglich macht.

Unter den diskontinuierlichen Verfahren haben sich Methoden bewährt, bei denen man in großräumigen Gefäßen das ziemlich fein gemahlene Rohsalz zusammen mit heißer Löselauge einlagert und sodann durch von oben einströmende heiße Löselauge so lange ausdeckt, bis der Rückstand annähernd an Kali erschöpft ist. Die Nachdecken zur vollständigen Erschöpfung laufen zurück in die Löselaugensammelbehälter. Eine Modifikation des Verfahrens nach Feit besteht darin, daß die das Rohsalz von oben nach unten durchströmende Löselauge durch Umlaufpumpen und zwischengeschaltete Vorwärmer so lange wieder nach oben geführt wird, bis die erforderliche Konzentration erreicht ist. Nachdecken u. s. w. wie oben. Vorteile des Verfahrens bestehen in geringem Kraftverbrauch unter Gewinnung blanker Lauge.

Mit der Einführung der kontinuierlichen Löseeinrichtungen war die Frage des Lösens im Gleich- oder Gegenstrom akut geworden. Beim diskontinuierlichen Lösen brauchte und konnte man hierauf

wegen der nur auf eine Art durchführbaren Betriebsweise (Füllung des Kessels mit heißer Lauge, Eintragen des Rohsalzes unter Dampfeinblasen oder Rühren) keine Rücksicht nehmen. Diese Arbeitsweise vereinigte Gleich- und Gegenstromlösen in sich; doch ist das Gleichstromprinzip dabei vorherrschend.

Anfänglich hielt man das Gegenstromlösen im neuen Löseapparat für das Gegebene und Selbstverständliche: Am einen Ende des Apparates läuft die Löselauge, am anderen Ende das Rohsalz ein. Die frische Löselauge trifft mit dem ihr entgegenkommenden Löserückstand zusammen, diesen völlig auslaugend. Die heiße Lösung bespült bis zuletzt das frische Rohsalz, sich daran sättigend. Kaliarme Rückstände, aber nur scheinbar kaligesättigte Lösungen sind das Resultat dieser Arbeitsweise. Dazu kommt folgendes: Stößt die frische Löselauge auf fast ausgelaugten Rückstand, so wird in diesem

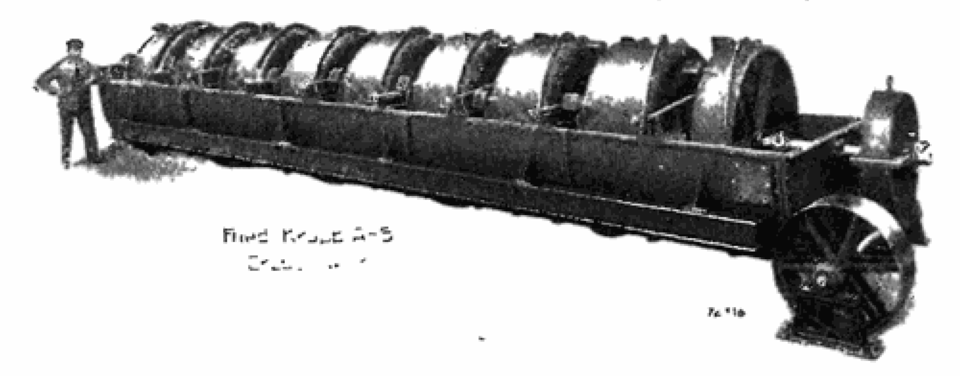


Abb. 113. Trommellöser der FRIEDRICH KRUPP A. G., GRUSONWERK, Magdeburg.

Stadium viel *NaCl* aufgelöst, das später bei Hinzutritt von *KCl* und $MgCl_2$ feinkörnig (schlammig) wieder ausfällt und z. B. beim Kaltzersetzen das zu gewinnende *KCl* verschlechtert.

Anders verhält es sich beim Gleichstromlösen: Die Löselauge trifft 1. in der Kälte als Zersetzungslauge mit dem am meisten löslichen $MgCl_2$ zusammen, sich daran absättigend, ehe noch *KCl* in Lösung gehen kann, 2. in der Hitze mit den beiden reichlich löslichen Salzen $MgCl_2$ und *KCl* zusammen, sich an ihnen sättigend, soweit das für *KCl* bei der kurzen Lösezeit möglich ist (s. auch Allgemeines über Lösen [S. 329]). Man bekommt so reinere *KCl*-Schlämme bzw. an *KCl* weit gesättigtere Lösungen als beim Gegenstromlösen. Von Nachteil ist aber, daß der Rückstand vom Gleichstromlösen stark kalihaltig ausfällt und deshalb einer Nachbehandlung bedarf. Man löst ihn nochmals auf, u. zw. dann meistens im Gegenstrom, auf die Gefahr hin, bei dieser Nachoperation ein minderwertiges Kaliprodukt zu bekommen. Ausschließlich im Gegenstrom wird im allgemeinen nur Carnallitrohsalz mit Endlauge verlöst.

Die sog. Trommellöser, von denen Abb. 113 ein Beispiel zeigt, haben eine gute Auslösewirkung, sind aber nicht sehr leistungsfähig.

Hochleistungsapparate sind die „Schneckenlöser", Apparate, die sich durch einen langgestreckten Lösetrog bis zu 30 *m* mit darin befindlicher Löseschnecke mit eingebauten Heizschlangenregistern kennzeichnen. Die Schnecken sind verschiedenartig konstruiert und ausgebildet als Rühr- und Transportschnecke (BAENTSCH & BEHRENS, Sandersleben) oder als Transportschnecke mit Hubeinrichtung versehen (BERNBURGER MASCHINENFABRIK, FRIEDR. KRUPP A. G., GRUSONWERK, Abb. 114, WERMSER, Staßfurt).

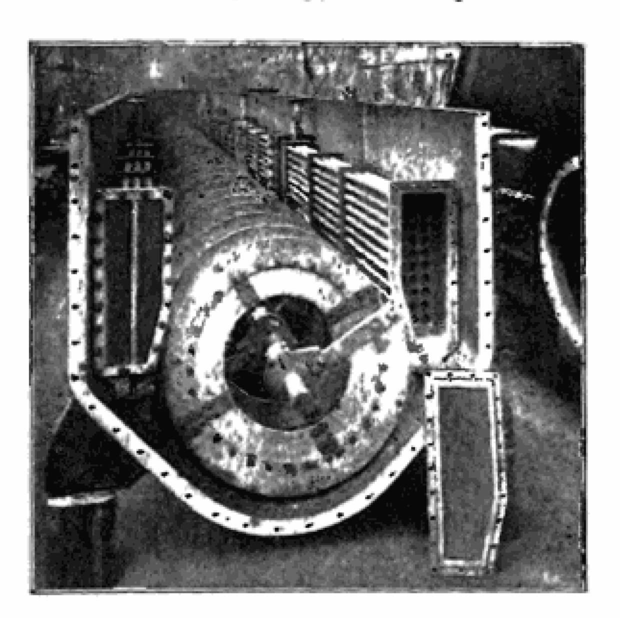


Abb. 114 Löser von FRIEDR. KRUPP A. G., GRUSONWERK, Magdeburg (Stirnwand weggenommen).

Erwähnenswert als Vorläufer der Hochleistungslöser ist der Löseapparat von EBERHARDT, Wolfenbüttel, dessen Leitgedanke war, den Betrieb eines Spitzkessels durch Einbau von Rührvorrichtung und Angliederung einer Rückstandsaustragschnecke kontinuierlich zu gestalten. Aus der Abb. 115 ist die Arbeitsweise ohne weiteres zu erkennen.

Diesem leistungsfähigen, kompendiösen und wärmetechnisch gut durchkonstruierten, aber wegen seiner komplizierten Inneneinrichtung sehr empfindlichen Löseapparat steht der als Mammutpumpe ausgebildete Löser von BORSIG, Tegel, ohne jeden Inneneinbau gegenüber. Der Mammut-

löser, der vermittels Preßluft im Gegensatz zu allen anderen Loseapparaten die innigste Durcharbeitung von Salz und Lauge gewahrleistet, ist aber nur fur solche Rohsalze geeignet, die arm an Schlammbildnern und feinkornigem Kieserit sind.

Unvorhergesehene Unterbrechungen der elektrischen Stromzufuhrung haben bei mit Elektromotoren angetriebenen Loseapparaten meist großere Betriebsstorungen zur Folge. Man ist daher gelegentlich dazu ubergegangen, Dampfturbinen als Antriebsmaschinen zu verwenden.

Das Klären der Rohlösung beginnt schon im Löseapparat. Kurz vor der Austrittsstelle der Lösung fehlen auf einer Strecke von einigen Metern an der Transportschnecke die Rührorgane, wodurch Beruhigung der Lösung unter Absetzen der gröberen Schwebeteile eintritt. Noch trübe, je nach der Natur des zu verarbeitenden Rohsalzes feinkörnige Schwebeteile bis zu 3% enthaltend, fließt die Rohlösung in die Klärvorrichtung. Die hierzu verwendeten Klärkästen von etwa 2 *m* Höhe, mit schrägem Boden und Ablauf- (Schlämm-) Stutzen an der tiefsten Stelle sowie Gelenkhebern zum Abziehen der blanken Lauge versehen, werden heute nur

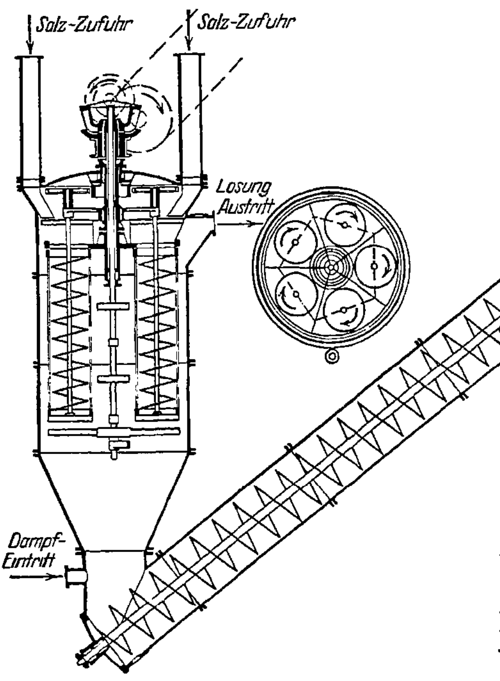


Abb 115 Loser von EBERHARDT, Wolfenbuttel.

noch gebraucht, wenn schwer klärende Lösungen nach Passieren der modernen Klärapparate noch klärbedürftig sind und dann darin in völliger Ruhe erst nach längerer Zeit die feinsten Schlammteile fallen lassen. Man bedient sich jetzt kontinuierlicher Klärapparate von KRUPP, GRUSONWERK, Magdeburg, oder PAUL MÜLLER, Hannover. Diese bestehen aus einer Reihe hintereinandergegeschalteter, nach unten trichterförmig zulaufender Kästen mit Inneneinrichtungen, die die trübe Lösung zur Verlangsamung ihrer Strömungsgeschwindigkeit und die Schwebeteile je nach Korngröße und *spez. Gew.* früher oder später zum Absetzen zwingen. Auf diese Weise erzielt man eine gewisse Separation des Klärschlammes nach Korngroße und Zusammensetzung. Im ersten Trichter findet man vorzugsweise Kieserit mit gröberem Steinsalz, im zweiten dieselben, aber feinkörnigeren Bestandteile, schon mehr durchsetzt von Tonschlamm und, falls es sich um Klärung von Salzlaugengemischen vom Kaltzersetzen oder unvollkommenen Lösen handelt, von feinkörnigem Chlorkalium. Im nächsten Trichter wird man die feinsten, tonreichsten Schlämme und ev. viel Zersetzungschlorkalium vorfinden u. s. w. Diesen einzelnen Separationen haftet die heiße Lösung, also KCl an, sowie ev. Zersetzungschlorkalium. Sie werden daher nach dem Abzapfen aus den einzelnen Abteilungen vor ihrer Weiterverarbeitung zur Vermeidung von KCl-Verlusten mit heißer, verdünnter Löselauge behandelt, auf Filtern abgenutscht und dann entweder der Kieseritwäsche zugeführt oder als nutzlose Schlammassen beseitigt.

Die stark mit Zersetzungschlorkalium vermengten Schlammabscheidungen bringt man ohne Zwischenbehandlung mit Lauge auf die Filter und verarbeitet sie durch Trocknen auf Düngesalze verschiedenen Kaligehaltes.

Als Filterapparate (s. auch Bd. V, 367 ff.) dienen unter anderm das Zellenfilter von WOLF, Magdeburg, und die *t. Meer*-Schleuder.

Das Zellenfilter von WOLF, Abb. 116, ist für die Kaliindustrie fast unentbehrlich. Es besteht aus einer mit einem Metallgewebe bespannten Trommel, welche in einem Trog rotiert. Sie ist in viele Zellen geteilt, die während des Durchganges durch die im Troge befindliche Flüssigkeit und darüber hinaus auf der Trockenstrecke unter Luftleere gesetzt werden. Nachdem das Filtergut durch Abstreichen von der Filterfläche entfernt worden ist, schaltet sich im letzten Viertel das Vakuum mit Hilfe einer Steuervorrichtung aus, um bei erneutem Eintauchen wieder in Tätigkeit zu treten. Das Zellenfilter wird mit einer Filterfläche bis zu 20 m^2 gebaut.

Die *t. Meer*-Schleuder (Chem. Fabrik 1928, 557), deren Bau neuerdings die Firma MAFFEI, München, übernommen hat, ist eine automatische Zentrifuge, die sich selbsttätig füllt, schleudert, deckt und auswirft. Sie wird durch Öl gesteuert, ist für jeden Arbeitsgang regulierbar und wird als Siebschleuder und sieblose Schleuder, letztere für schwer filtrierbares Material, gebaut. Die Schleuder ist von großer Leistungsfähigkeit; in günstigen Fällen sinkt der H_2O-Gehalt des Schleudergutes bis auf 3%.

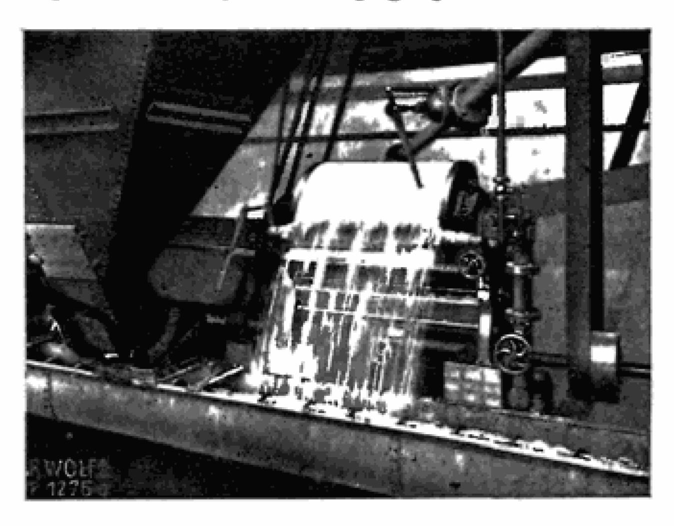


Abb. 116. Zellenfilter von R. WOLF, Magdeburg, im Kaliwerk arbeitend (Abstreifperiode).

Wenn für schwer klärende Rohlösungen auch die Zwischenbenutzung der Klärkästen älteren Systems nicht zum Ziele führt, dann hilft man sich mit der amerikanischen KELLY-Presse (Bd. V, 364) (WEGELIN & HÜBNER, Halle). Man preßt in diesem Falle die ganze Lösung, wie sie den Löseapparat verläßt, ohne jede Klärung durch diesen Filterapparat. Genau so verfährt man mit den Zersetzungslösungen vom unvollkommenen Lösen auf Endlauge, weil hier eine Abkühlung der Lösung, die ja eine Rückbildung von KCl zu Carnallit zur Folge hätte, durch die geschlossene Bauart der KELLY-Presse vermieden wird.

Die geklärte Lösung wird zum Abkühlen und Auskrystallisieren in die Kühlstation geleitet. Früher bediente man sich hierzu ausschließlich der in groß angelegten Kühlräumen aufgestellten schmiedeeisernen Kühlkästen, in denen die Lösung je nach der Jahreszeit 3–4 Tage zur Abkühlung brauchte. Für eine Tagesverarbeitung von etwa 10000 *dz* Rohsalz, entsprechend 1000 m^3 Lösung, waren daher 55–60 *ar* Kühlraumfläche mit 175 Kästen zu 5×5 *m* erforderlich. Der Kühlraum beanspruchte also einen großen Flächenraum des Fabrikgeländes und mußte bei Erhöhung der Rohsalzverarbeitung schritthaltend vergrößert werden.

Um die großen Kühlräume mit ihrer teuren Entleerung der Kästen von Hand entbehrlich zu machen, die Abkühlungswärme der Laugen wenigstens zum Teil wiederzugewinnen und die Kühldauer bei Steigerung der Leistungsfähigkeit abzukürzen, ist man zu künstlicher Kühlung übergegangen. Dennoch sind die Kühlräume noch nicht gänzlich entbehrlich geworden. In Verbindung mit modernen Kühleinrichtungen benutzt man sie heute noch zum Nachkühlen für Temperaturen von etwa 35° an. Trotzdem sie viel von ihrer ehemaligen Bedeutung für die Kalifabrik verloren haben, sollen sie doch im nachstehenden näher beschrieben werden.

Die vorgekühlte, geklärte Lauge wird durch ein System von rechteckigen oder überhöht halbkreisförmigen, offenen Blechrinnen, die nach Bedarf mit gußeisernen „Stopferstutzen“ und Schiebern

ausgestattet sind, in den Kuhlraum geleitet, der mit Kühlkasten so besetzt ist, daß alle mit einer Seite eine Fahrstraße flankieren, auf der Förderwagen entweder auf Schienen stehend oder hangend laufen. Andererseits verbindet sämtliche Kuhlkasten ein System von ebensolchen Ablaßrinnen zur Abfuhrung der kalten Mutterlauge; die Ablaßrinne liegt in der Regel an der der Fahrbahn entgegengesetzten Seite; die gebrauchlichsten Kastenformen sind: 3×5, 4×8, 5×5 und 3×10 *m* bei 0,6 – 1 *m* Hohe. Der Boden der Kuhlkasten hat etwa 2% Gefalle nach der Laugenablaßseite zu. Ebenda befindet sich zum Ablassen ein gußeiserner Stutzen mit Stopfen und Griff. Der ganze Kuhlraum wird moglichst luftig überdacht; seltener stehen die Kasten im Freien

Alle beschleunigten Krystallisationen ergeben feines Krystallkorn. Mit der Einführung der Kühlapparate mußte man somit auf einen großen Vorteil des Kühlraums, Bildung großer Krystalle, Verzicht leisten, desgleichen auf die Möglichkeit der Trennung des ausfallenden Salzes in niedrigprozentiges Bodensalz und hochprozentiges reines Wandsalz.

Bei Benutzung der Kühlapparate bekommt man außer bei Vakuumkühlung (s. später) unter besonderen Umständen nur ein Produkt von durchschnittlicher Zusammensetzung. Dann fällt das Chlorkalium durchweg schlammig aus und läßt sich daher schlecht weiterbehandeln.

Von den Kühlapparaten, die sich in der Praxis bewährt haben, sind zu nennen:

a) Schnellkühler ohne Zurückgewinnung der Wärme: Scheibenkühler von BALCKE, Bochum; Kühlturm von ESTNER, Dortmund;

b) Schnellkühler mit teilweiser Wärmerückgewinnung: Laugenkühler von FRIEDR. KRUPP A. G., GRUSONWERK, Magdeburg; Vakuumkühler von MÜLLER, SAUERBREY, Staßfurt.

Bei dem BALCKEschen Scheibenkühler[1] bewegt sich eine Anzahl von Blechscheiben in einem Trog, der von der heißen Lösung durchflossen wird, um eine gemeinschaftliche Welle. Die Scheiben tauchen nur zum Teil in die Lösung ein und benetzen sich damit. Ein mittels Ventilators erzeugter Luftstrom kühlt die dünnen Laugenüberzüge der Scheiben unter Salzausscheiden ab. Der ganze Apparat ist mit einer Haube und Brüdenlutte versehen. Das ausgeschiedene Salz verläßt zusammen mit der Mutterlauge als Salzlaugengemisch den Apparat.

Der Kühlturm von ESTNER ist bedeutend leistungsfähiger; er kühlt je nach Größe 100 – 200 m^3 Lösung pro 1^h von etwa 100^0 auf etwa 10^0 über Außentemperatur ab. Er besteht nach Art der Heißwasser-Kaminkühler aus einem Holzgerüst von 20×20 bis 30×30 *m* Grundfläche und etwa 25 *m* Höhe, ohne jede Inneneinrichtung. Mit Hilfe von KÖRTINGschen Düsen wird die durch Zentrifugalpumpen hochgehobene Lösung in den großen Raum verspritzt und durch den natürlichen Luftzug unter Salzausscheidung abgekühlt. Das Salzlaugengemisch schlägt auf eine Auffangebühne auf, von der es mittels Pumpen zur Nachkühlung in Kühlkästen befördert wird.

Der Laugenkühler von FRIEDR. KRUPP A. G., GRUSONWERK, besteht aus einem langgestreckten Trog mit dachgiebelartigem Boden, in dem sich eine Transportschnecke zum Wegführen des ausgeschiedenen Salzes bewegt. In den Trog, durch den die heiße Lösung hindurchläuft, sind schmale Kühlzellen eingehängt, die von der anzuwärmenden Löselauge durchflossen werden. Es findet also ein Wärmeaustausch zwischen heißer Lösung und Löselauge statt.

Ähnlich arbeitet ein Kühler nach WITTJEN, der aus einem Rührwerk, ausgestattet mit einem System von spiralig angeordneten Kühlschlangen, besteht. Durch die Kühlschlange wird das Kühlmedium, Lauge oder Wasser, geleitet. Dieser gutarbeitende Kühlapparat kommt wegen seiner geringen Leistungsfähigkeit nur noch für Nebenbetriebe, z. B. für die Bittersalzgewinnung, in Frage.

Große Verbreitung haben die Vakuumkühler nach MÜLLER gefunden. Mit ihnen könnte man die heißen Lösungen beliebig weit herunterkühlen; indessen geht man in der Praxis nicht tiefer als bis 50^0 herab, weil der dann immer höher

[1] CHENALIER, Paris, hatte schon 1874 sowie THEISEN in den Achtzigerjahren einen ähnlichen Apparat als Verdampfer konstruiert.

werdende Kraftverbrauch bei weiterer Kühlung den Kühlnutzeffekt nicht mehr rechtfertigt. Es werden trotzdem etwa 65% Wärme wiedergewonnen.

Die Vakuumkühler werden mit Oberflächenkondensatoren oder mit Mischkondensatoren gebaut. Abb. 117 zeigt einen Kühler mit Mischkondensatoren der MASCHINENFABRIK A.G. G. SAUERBREY, Staßfurt.

Die heiße geklärte Lösung wird aus dem Sammelbehälter *a* durch den im Verdampfkörper *I* herrschenden Unterdruck hineingesogen. Der sich entwickelnde Brüden entzieht der Lösung Wärme, die er an die durch den Oberflächenkondensator strömende Löselauge abgibt. Die Temperatur der sich abkühlenden Lösung stellt sich auf das im Verdampfer herrschende Vakuum ein. Das am Oberflächenkondensator sich niederschlagende Kondensat wird entweder abgeleitet, z. B. beim Lösen auf Endlauge, oder man läßt es, um eine Konzentration der Lösung, die nicht immer erwünscht ist, zu vermeiden (z. B. bei Carnallitlösung wegen der Überschreitung der Carnallitgrenze), wieder in diese zurücklaufen. An den Verdampfer kann ein zweiter und an diesen ein dritter angeschlossen sein, in denen sich derselbe Vorgang mit immer weiter schreitender Abkühlung der Lösung bei ansteigendem Vakuum wiederholt. Das in dem ersten Verdampfer sich bildende Salzlaugengemisch zieht das Vakuum des zweiten Verdampfers in diesen hinein, worauf es dann in den dritten Verdampfkörper auf dieselbe Weise gelangt, um dann durch ein barometrisches Fallrohr in den Salzabscheider zu gelangen. Die noch warme, vom Salz getrennte Lösung geht nun zur Nachkühlung in den Kühlturm und von diesem nach dem Kühlraum älteren Systems. Das in den einzelnen Verdampfern benötigte verschieden große Vakuum wird durch Luftpumpen oder Wasser- oder Laugenstrahlapparate erzeugt. Eine Zentrifugalpumpe speist die Strahlapparate und treibt gleichzeitig kalte Löselauge in die Kondensatoren. Bei Mischkondensation fällt die Lauge, durch Lochbleche zerteilt, dem Brüden in den Verdampfern entgegen, sich unter Wärmeaufnahme verdünnend.

Abb. 117.
Wärmeaustausch-Vakuumkühler mit Mischkondensatoren der MASCHINENFABRIK A. G. G. SAUERBREY, Staßfurt.

Die aus dem Körper *III* entweichenden Brüden werden in einem Einspritz-Kondensator mit barometrischem Fallrohr, wie üblich, (fehlt in der Abb. 117) niedergeschlagen. Die Erwärmung der Löselauge erreicht nach der ersten Wärmeaustauschstufe etwa 40°, nach der zweiten etwa 60° und nach der dritten 80°.

Gelöst wird je nach Salzart und Lösemethode bei Temperaturen von 90—115°. Die Löselauge soll aber für den günstigeren Verlauf des Löseprozesses mit Lösetemperatur verbraucht werden, ist also noch weiter vorzuwärmen.

Zum Vorwärmen der Löselauge dienen mit niedergespanntem Frischdampf oder Abdampf beheizte Wärmeaustauschapparate. Man baut für diesen Zweck Großraumlaugen-Vorwärmer und Schnellstrom-Vorwärmer. Von den letzteren sind die gebräuchlichsten der Vorwärmer von SAUERBREY, Staßfurt, und der SENDRIC-Vorwärmer von SULZER, Ludwigshafen.

Sie bestehen aus Behältern, die mit Rohren, bei SENDRIC mit Wulstrohren, zur Vergrößerung der Oberfläche durchzogen sind. Durch die Rohre zirkuliert die Lauge; von außen werden sie von Dampf umspült. Diese Vorwärmer haben eine gute Leistung und sind immer betriebsbereit. Vorteilhafter sind aber die Großraumlaugen-Vorwärmer, die einen größeren Vorrat vorgewärmter Lauge jederzeit zur Verfügung halten und sich bei Schwankungen im Betriebe besser bewähren.

Ein Großraumlaugen-Vorwärmer besteht aus einem schmiedeeisernen Zylinder, der oben und unten geschlossen ist. Im Innern befinden sich 4 oder 5 doppelwandige Zylinder aus Kupfer oder Schmiedeeisen, die vollständig von Lauge umspült werden. Durch den doppelwandigen Raum zirkuliert, von obenher eintretend, der Heizdampf. Die Lauge bewegt sich im Gegenstrom. Zur Beheizung kann Abdampf, auch Auspuffdampf von Fördermaschinen, die nur noch selten in Gebrauch sind, verwendet werden, im letzteren Falle unter Zwischenschaltung eines Wärmespeichers. Zweckmäßig werden 2 oder 3 Vorwärmer hintereinandergeschaltet. Gebaut werden die Großraumlaugen-Vorwärmer z. B. von den Firmen KOCH & REITZ, Hannover, und SAUERBREY, Staßfurt.

Decken. Das aus den Kühleinrichtungen stammende Rohchlorkalium enthält als Verunreinigungen $NaCl$ in fester Form und die Salze der anhaftenden Mutterlauge. Abgetropftes Rohchlorkalium hat etwa folgende Zusammensetzung:

$$63\%\ KCl;\ 22\%\ NaCl;\ 3{,}5\%\ MgCl_2;\ 0{,}5\%\ MgSO_4,\ 11\%\ H_2O.$$

Wird solches Salz getrocknet, so würde handelsgängiges 70er KCl zu erhalten sein. Zur Erzielung höherer Marken müssen die Nebensalze durch Decken entfernt werden. Die Deckwirkung beruht auf der verschieden großen Löslichkeit von $NaCl$ und KCl in der Kälte (s. Löslichkeitstabellen auf S. 328). Durch den Verbrauch an Lösungswärme wird hierbei Temperaturerniedrigung erzeugt und der Deckvorgang begünstigt.

Aus 100 *kg* Rohchlorkalium obiger Zusammensetzung entstehen beim Decken mit 52,3 *l* Wasser z. B. 62,2 *kg* Chlorkalium, 90%ig (trocken), und 72 *l* Decklauge von folgender Zusammensetzung: 97 KCl, 209 $NaCl$, 25 $MgCl_2$, 4 $MgSO_4$ *g/l*.

Zum Vordecken werden gewöhnlich die ungesättigten letzten Decklaugen verwendet. Man gibt dann nur so viel Lauge auf überschüssiges Salz, daß möglichst Sättigung erreicht wird. Dasselbe Salz wird dann mit einem Überschuß einer dünnen Decklauge, ev. mit einer dritten Decke (Wasser), zum Fertigdecken behandelt.

Das Decken wird mit Spindel kontrolliert. Die früher verwendeten, von Hand bedienten kleinen Deckgefäße sowie Kippnutschen sind durch große Bottiche mit 100–300 m^3 Fassungsraum ersetzt worden. Diese Großraum-Deckgefäße werden unter anderen von der Firma WERMSER, Staßfurt, gebaut und sind mit mechanischer Ausräumevorrichtung, Siebboden, Mannloch und je einem Ablauforgan für „schwere" und „leichte" Decklaugen versehen. Die Beschickung der Bottiche, die in Reihen nebeneinander aufgestellt sind, geschieht durch Elevator und Verteilungsschnecke. Die sehr feinkörnigen, vom Zersetzen und aus Schnellkühlern stammenden Salze befreit man vor dem Eintragen in die Deckbottiche von der reichlich anhängenden Mutterlauge mittels Zellenfilter oder Schleuder.

In den Deckbottichen vollzieht sich der Deckprozeß ohne jede Bewegung nur durch Diffusion; es vergeht daher geraume Zeit, bis sich die Decklauge ihrem Gleichgewichtszustand nähert. Von Nachteil ist zuweilen, besonders bei sehr großen Bottichen, daß einzelne Salzpartien nicht gut durchgedeckt sind. Diesem Übel helfen mit Rührwerk ausgestattete Deckgefäße ab. Lösungs- und Reaktionsgeschwindigkeit ($NaCl$-KCl-Austausch zwischen Decklauge und Deckgut) werden durch die Rührbewegung vergrößert und der Deckprozeß in relativ kurzer Zeit zu Ende geführt.

Man hat auch versucht, noch einen Schritt weitergehend, das Decken kontinuierlich in Apparaten auszuführen, wie sie zum Lösen dienen, aber ohne guten Erfolg, weil Einstellung der Gleichgewichte zu langsam erreicht wird.

Nach Beendigung des Deckprozesses läßt man die Lauge ab und läßt das Salz in den Bottichen ablecken. Die reichlich vorhandenen Deckbottiche dienen auch gleichzeitig als Vorratsbehälter für den Trockenprozeß. Je nach Korngröße hat das

gedeckte und abgeleckte Rohchlorkalium 7—12% Wassergehalt, noch mehr das aus Schnellkühlern gewonnene Salz und das Zersetzungs-Chlorkalium. Man deckt diese feinkörnigen Salze daher am besten in Rührwerken und trennt Lauge und Salz mittels Zellenfilter oder Schleuder. Der Wassergehalt sinkt dann auf etwa 5% herab. Das so vorbereitete Salz wird der Trocknung zugeführt und darin fast völlig entwässert. Das älteste hierfür angewendete Betriebsmittel, der Calcinierofen, ist in der Kaliindustrie völlig verschwunden, weil er viel Handarbeit und Brennstoff erforderte. Auch die Dampfdarre, ein mit Rührwerken, Schabern und Walzen versehener, mit Dampf beheizter offener Tisch, ist nicht mehr in Gebrauch. Eine Zeitlang waren die bekannten THELEN-Apparate beliebt, deren Tagesleistung bei einem Verbrauch von etwa $^1/_{10}$ gewöhnlicher Braunkohle 200÷300 *dz* beträgt. Die THELEN-Apparate werden entweder offen oder mit Haube verwendet, wobei dann auch nach HÜTTNER die Feuergase nach Abgabe ihrer Hauptwärme unter die Haube geleitet werden. Auch beim THELEN-Apparat ist der Verkrustung der Platten beim Trocknen durch Schaberwerke zu begegnen. Nach dem Vorgang von KUMMER sind heute die Trommeltrockner (s. Trockenapparate) in der Kaliindustrie herrschend (vgl. auch MEUSKENS, Kali **1915**, H. 18—20), die ähnlich wie die Zementbrennöfen aus einem auf Rollen waagrecht oder schwach geneigt gelagerten, innen beheizten (KUMMER wendete die nicht mehr gebräuchliche Außen- und Innenheizung an) rotierenden Rohr bestehen, in das das nasse KCl auf der einen Seite eingetragen wird, um am anderen Ende trocken abgezogen zu werden. Solche Trockenapparate werden hauptsächlich gebaut von BAENTSCH & BEHRENS, Sandersleben, BERNBURGER MASCHINENFABRIK, Alfeld, GEBR. BURGDURF, Altona, SAUERBREY, Staßfurt, B. SCHILDE, Hersfeld.

Diese Öfen werden mit Rohbraunkohle, Braunkohlenbriketts oder Steinkohle beheizt und sind entsprechend mit Treppen- oder Planrost (Wanderrost) ausgestattet. Feuergase und Trockengut laufen parallel, das Salz fällt über eine wassergekühlte Schurre in die heißeste Zone der Trommel. Die heißen Feuergase lassen dem Salz keine Zeit zum Zusammenbacken, die lebhaft einsetzende Wasserverdampfung lockert die Salzmassen. Schräg gestellte Transportbleche heben das Salz zufolge der Drehbewegung der Trommel, lassen es durch die Heizgase durchfallen und befördern es allmählich weiter. Bei dem SAUERBREYschen Trockner sind segmentartige Bleche eingebaut, die durch ihre Schrägstellung das Salz an zu schnellem Durchwandern hindern, es sogar eine Strecke zurückwerfen. Zur Vermeidung des Festbrennens sind besondere Vorkehrungen getroffen (automatische Klopfhämmer). Der Durchmesser der Trommeln beträgt bis zu 2 *m*, ihre Länge etwa 10 *m*, die Stundenleistung bis zu 350 *dz* bei einem Wassergehalt des Salzes bis zu 10% und bei 3,3% Verbrauch an Braunkohlenbriketts von etwa 5000 *Cal.* Heizwert. Da die Heizgase bis zu etwa 100° abgekühlt werden, genügt Schornsteinzug allein nicht; vielmehr werden die Gase, wenn nicht Druckgasfeuerung vorliegt, durch Ventilator abgesaugt, jedoch vor Ausstoß ins Freie durch einen Staubsammler, Zyklon genannt, anschließend daran durch eine Staubkammer geleitet. Ein Teil des Staubes entschlüpft trotz dieser Hilfsmittel durch den Schornstein ins Freie, und man hat sich zur Bekämpfung dieses Übels die elektrische Gasreinigung (s. Bd. IV, 388) zunutze gemacht.

Die getrockneten Salze passieren ein Sieb und trennen das Fertigfabrikat von gröberen Stücken, den Knorpeln, die noch in einer geeigneten Mühle (Kugelmühle, Schlagkreuzmühle) zerkleinert werden.

Mutterlaugenverdampfung. Das mit Carnallit-Rohsalz in den Betrieb eingeführte $MgCl_2$ muß wieder aus ihm entfernt werden. 1000 *dz* Rohcarnallit von der auf S. 323 angegebenen Zusammensetzung mit 59% Carnallit enthalten rund 200 *dz* $MgCl_2$, die in die Mutterlauge übergehen. Die Mutterlauge fällt meist mit folgender Zusammensetzung an:

28° S; 45 KCl, 280 $MgCl_2$, 26 $MgSO_4$, 40 $NaCl$ *g* in 1 *l*.

200 *dz* $MgCl_2$ sind daher in $\frac{200}{2,8} = 71$ m^3 Mutterlauge enthalten. Etwa 10% hiervon verzetteln sich im Laufe der Fabrikation (durch Rückstandsaufbereitung, Trocknung u. s. w.); es verbleiben demnach 64 m^3 Mutterlauge, die pro 1000 *dz* Rohsalz abgestoßen werden müssen. 64 m^3 Mutterlauge enthalten $64 \times 0,45$ *dz* = 28,8 *dz* KCl, entsprechend 18% des KCl-Gehaltes des Rohsalzes. Etwa 80% davon kann durch Eindampfen der Mutterlauge zunächst in Form von künstlichem Carnallit gewonnen werden, unter Hinterlassung von kaliarmer Endlauge etwa von der Zusammensetzung:

30,4° S; 12 KCl, 370 $MgCl_2$, 24 $MgSO_4$, 12 $NaCl$ in 1 *l*.

Dabei fällt ein Teil des Chlornatriums und Magnesiumsulfates als „Bühnensalz" aus. Die Menge der anfallenden Endlauge des künstlichen Carnallites, des Bühnensalzes sowie des verdampften Wassers läßt sich aus der Menge der Mutterlauge bekannter Zusammensetzung und aus der Zusammensetzung der Endlauge berechnen.

Zur Laugenverdampfung dienten früher Pfannen, d. h. langgestreckte, rechtwinklige, mit Bohlen und Dampfabzugschloten versehene eiserne Kästen, die durch 1, 2 oder 3 eingebaute Flammrohre beheizt wurden. Zur besseren Wärmeausnutzung können solche Pfannen mit flachem oder gewölbtem Deckel von Blech abgedeckt und die entstehenden Brüden für Vorwärmung verwendet werden. Jetzt werden für Mutterlaugenverdampfung ausschließlich Vakuumapparate benutzt (vgl. auch Abdampfen, Bd. I, 19 ff.), u. zw. meist stehende Apparate mit eingebauter Heizkammer.

Die Heizrohre sind von Stahl, stehend, meist 1–1,2 *m* lang, 48–51 *mm* Durchmesser, weites Zirkulationsrohr in der Mitte (Abb. 118). Zum Abfangen des Bühnensalzes ist an jedem Verdampfer unten ein Salzfanger *F* angehängt, der durch Schieber vom Hauptkorper abgeschlossen werden kann. Die Verdampfkörper arbeiten einzeln oder sind gruppenweise zu zweit im Double miteinander verbunden. Für K_1 genügt ein Kochdampf von 2,7–3 *Atm.* abs. entsprechend 130°, Laugentemperatur in K_1 etwa 115° bei 1 *Atm.* Spannung, also Dampftemperatur in K_2 100°, Laugentemperatur in K_2 85°. Der Brüden aus K_2 mit einer Spannung von 0,3–0,35 *Atm.* abs. (65–70°) wird erst durch Verdampflaugenvorwärmer *V* geleitet; der Rest geht in den Einspritzkondensator *C*. Meist wird die Lauge in K_1 vorkonzentriert und unter gleichzeitiger Nachspeisung frischer Lauge nach K_2 übergezogen und dort fertiggekocht. Soll umgekehrt im heißen Körper fertiggekocht werden, dann ist in die Überziehleitung eine Pumpe einzuschalten. Die Salzfänger, die oben ein Schauglas haben, werden unabhängig vom Verdampfbetrieb durch das Mannloch entleert, sobald sie voll sind; vorher kann das Salz im Fänger selbst auch abgenutscht werden. Einige Verbreitung haben auch Verdampfapparate mit außenliegenden Heizkörpern gefunden (KUMPFMÜLLER, *D. R. P.* 90071, 97901, SAUERBREY, *D. R. P.* 104 506).

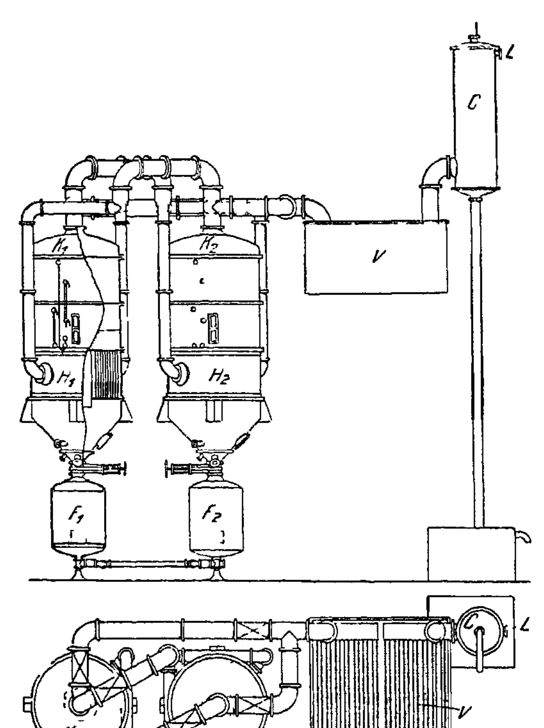


Abb. 118. Vakuumverdampfer mit Salzfänger.

Die fertig verdampfte Lauge wird ebenso wie die Carnallitrohlauge (vgl. o.) geklärt und in Schnellkühlern vor- und in Kühlkästen (S. 339) nachgekühlt. Zum Trennen des „Doppelsalzes" von der anhängenden Endlauge benutzt man das WOLFsche Zellenfilter (S. 339).

Verarbeitung des künstlichen Carnallits. Der künstliche Carnallit wird nur noch kalt zersetzt, u. zw. am zweckmäßigsten mit den aus dem Sulfatbetrieb abfallenden kalireichen Laugen.

Aus 100 *kg* Doppelsalz mit etwa 20% KCl und 30% $MgCl_2$ resultieren bei Zersetzung mit Wasser 107 *l* Mutterlauge mit 280 *g* $MgCl_2$ pro 1 *l* und 17 *kg* KCl 88%ig (trocken). Bei Zersetzung mit Kalimagnesia-Mutterlauge zu 200 *g*

$MgCl_2$ in 1 *l* entstehen pro 100 *kg* künstlichen Carnallit etwa 200 *l* Mutterlauge (mit 280 *g* $MgCl_2$ in 1 *l*). Das aus Doppelsalz erhaltene Chlorkalium stellt wegen seines feinkörnigen Gefüges einen ausgezeichneten Rohstoff für die Sulfatgewinnung dar.

Über Speicherung, Sacken und Verladen mag auf das bei Rohsalzen Gesagte (S. 326) verwiesen werden.

Chlorkalium wird in folgenden Marken hergestellt und gehandelt; Mindestgehalt 70, 75, 80, 85, 88, 90, 95, 96, 97, 98%.

Der Wassergehalt soll im allgemeinen 2% nicht übersteigen. Für 80er und 85er Salz kann ein Höchstgehalt von 0,5% $MgCl_2$, für 98er Salz ein solcher von 0,5% $NaCl$ und 0,1% SO_3 vorgeschrieben werden.

Verwendung. KCl ist der Ausgangsstoff für die Herstellung zahlreicher Kaliumverbindungen; große Mengen werden auch als Düngemittel verbraucht.

Kaliumchlorid aus Hartsalz. Im größeren Maßstabe wird Hartsalz erst seit Ende der Achtzigerjahre des vorigen Jahrhunderts verarbeitet. Heute dürften mehr als $^2/_3$ alles KCl aus Hartsalz gewonnen werden. Wegen seines hohen Kieseritgehaltes ist es gleichzeitig ein wichtiger Ausgangsstoff für die Kalium- und Natriumsulfatherstellung geworden.

Als normal kann bei im übrigen großen Schwankungen ein Gehalt von 20% KCl (Sylvin), 25% Kieserit, 55% $NaCl$ (+ Ton u. s. w.) bezeichnet werden. Geringe Beimengungen von Carnallit stören die Verarbeitung nicht; Gehalt von Kainit, Schönit, Langbeinit oder gar Polyhalit ist unerwünscht. Die Aufgabe der Verarbeitung besteht hier einfach darin, das KCl heiß herauszulösen. Die bei der Krystallisation verbleibenden Mutterlaugen dienen immer wieder als Löselauge.

Da sich Sylvin viel langsamer als Carnallit löst, ist Hartsalz zur Verarbeitung viel feiner zu mahlen als jener; allzufein ist aber von Übel, weil dann die Rückstände zu viel Mutterlauge einschließen und schwerer zu behandeln sind, und weil das unerwünschte Mitauflösen des Kieserits dadurch begünstigt werden würde; etwa Erbsengröße genügt. Hierzu reichen Glockenmühlen mit Feinmahlkränzen (S. 325) aus. Gut geeignet sind auch Mühlen, bei denen das Salz mehr zerschlagen als zerrieben wird und deshalb möglichst wenig „Mehl" erhalten wird. Als Löseeinrichtungen kommen hier ausschließlich solche mit indirekter Heizung in Betracht, um eine Verdünnung mit Kondenswasser und die Entstehung überschüssiger Laugenmengen zu vermeiden. Der Hartsalzkieserit hat meist die angenehme Eigenschaft, mehr sandig zu sein, während der Carnallitkieserit mehr mehlig ist; jener löst sich deshalb langsamer. Immerhin ist seine Lösungsgeschwindigkeit in heißen Laugen, wenn sie nur KCl und $NaCl$ enthalten, unerwünscht hoch. Sie wird aber durch $MgCl_2$ herabgesetzt; man arbeitet deshalb mit $MgCl_2$-haltigen Löselaugen. Solche erhält man durch die Mitverarbeitung einer geringen Menge Carnallit oder durch Zuführung der Laugen aus der Sulfatfabrik, die einem Hartsalzwerk heute in der Regel angegliedert ist. Eine gute Löselauge für Hartsalze durchschnittlicher Güte hat etwa folgende Zusammensetzung: 80 KCl, 120 $NaCl$, 40 $MgSO_4$, 105 $MgCl_2$ *g* in 1 *l*. Mit dem $MgCl_2$-Gehalt kann man bei sehr grobkörnigem Kieserit bis zu 50 *g*/*l* heruntergehen. Unter Umständen können aber auch bei Salzen mit feinem Kieseritkorn Löselaugen bis zu 150 *g*/*l* nötig werden. Weitere Mittel, um das Mitauflösen von Kieserit hintanzuhalten, sind tunlichste Beschleunigung des Löseprozesses und Vornahme desselben bei nicht zu hohen Temperaturen; 90° sollen im allgemeinen nicht überschritten werden.

Der $MgSO_4$-Gehalt der Löselauge darf nicht viel mehr als 40 *g* in 1 *l* betragen. Steigt er auf 50 *g*, dann ist beim Lösen Langbeinitbildung $K_2Mg_2(SO_4)_3$ zu befürchten. Dieses Kalidoppelsalz entsteht beim Lösevorgang und geht mit dem Rückstand oder ev. mit dem Klärschlamm verloren. Ein Hilfsmittel, den zu hoch gestiegenen $MgSO_4$-Gehalt der Laugen wieder herabzusetzen, besteht in dem Auskühlenlassen der Mutterlaugen bei niedrigen Außentemperaturen; die dabei

stattfindenden Salzausscheidungen sind SO_4-Doppelsalze, auch bittersalzhaltig, und werden auf Kalidüngesalz oder Kaliumsulfat verarbeitet.

Diese Bildung von Sulfat-Doppelsalzen tritt manchmal schon bei Temperaturen unterhalb 20° ein, weshalb es dann ratsam ist, um hochwertiges KCl zu erhalten, das Salz vorher von der Mutterlauge zu trennen.

Die Mechanik des Lösens ist ähnlich, wie bei Carnallitverarbeitung ausgeführt. Die Menge der Rückstände ist etwa ebenso groß wie die des eingebrachten Rohsalzes (bei Carnallit nur $^1/_3 - ^1/_4$). Das Hartsalzlösen wird aus bekannten Gründen im Gleichstrom mit anschließender Nachbehandlung der Löserückstände im Gegenstrom ausgeführt (S. 337). Da der Hartsalzrückstand wegen seiner Feinkörnigkeit weniger gut abläuft, fing man ihn früher über Nutschen auf, die bei Anwendung von Lösekesseln so groß bemessen waren, daß sie jeweils den Rückstand einer Lösung aufnehmen konnten. Nach Ablauf und Abnutschen der heißen anhängenden Lösung wurde mit Wasser oder auch kalter Mutterlauge nachgespritzt. Die Nutschen sind zum Umkippen eingerichtet (Abb. 119). Seit Einführung der kontinuierlichen Löseapparate benutzt man zu diesem Zwecke Planfilter von R. WOLF, Magdeburg. Diese sind ganz ähnlich wie die Trommel-Zellenfilter eingerichtet (s. S. 339) und saugen die Löserückstände scharf ab (bis etwa 5% Wassergehalt).

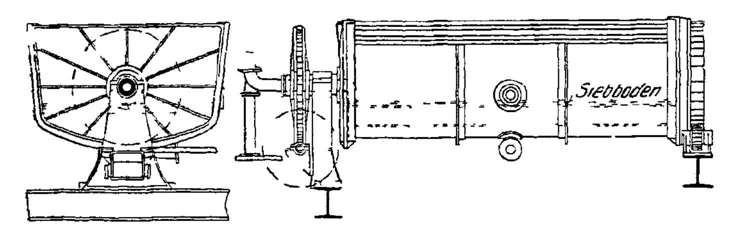


Abb. 119. Mechanisch drehbare Nutsche von C. H. WERMSER, Staßfurt

Die heiße, geklärte Lösung enthält bei Verwendung einer Löselauge, wie oben angegeben, 180—185 *g* KCl neben 135—140 *g* $NaCl$ und $MgCl_2$ in 1 *l*. Klären, Kühlen und weitere Behandlung verlaufen mit den gleichen Mitteln und nach den gleichen Grundsätzen wie bei Carnallitverarbeitung. Aus je 1 m^3 klarer, heißer Lösung krystallisieren ohne Rücksicht auf anhängende Mutterlauge etwa 125 *kg* Chlorkalium mit einem Gehalt von 80—90% heraus; die Mengen der entstandenen Decklaugen sind deshalb verhältnismäßig gering.

Obwohl das Hartsalz meist etwas Carnallit enthält und, wenn das nicht der Fall ist, für den nötigen $MgCl_2$-Gehalt der Löselauge eine gewisse Menge Carnallitrohsalz mitverarbeitet werden muß, wird in einem gut geleiteten Hartsalzbetrieb kein Laugenüberschuß eintreten, also auch keine Mutterlaugenverdampfung erforderlich sein. Da man vielmehr immer mit Laugenverlusten (etwa 10%) durch Trocknung und Rückstandswäsche rechnen muß, werden die anfallenden Deck- und Schlammwaschlaugen gerade dazu ausreichen, das Manko wettzumachen. In diesem Gleichgewichtszustande kann auch das unvermeidlich mit in Lösung gegangene $MgSO_4$ aus dem Betriebe ausscheiden.

Kaliumchlorid aus Sylvin. Als „Sylvin" bezeichnet man — wenn auch nicht allgemein — eine ziemlich häufig vorkommende Gruppe von Rohsalzen, die im wesentlichen aus KCl und $NaCl$ bestehen, zuweilen neben großen Mengen Ton (Elsaß) und wohl auch geringen Beimengungen von Kieserit, Carnallit u. s. w. Jedenfalls sind diese Nebensalze oft ohne Bedeutung, so daß sie die einfachste Verarbeitung in keiner Weise stören. Wegen fast völligen Mangels an Kieserit fallen alle Vorsichtsmaßregeln, die beim Hartsalzlösen zu beachten sind, fort. Insbesondere arbeitet man ohne das die KCl-Löslichkeit so stark vermindernde $MgCl_2$. Die Mutterlauge dient ohne weiteres zum Lösen. Nachdem man sie so tief wie möglich abgekühlt hat, geht man dann mit der Lösetemperatur unbedenklich bis nahe an den Kochpunkt (110°) heran. Auf diese Weise wird eine Löselauge von hoher Kapazität und eine Rohlösung erzielt, die bis zu 287 *kg* KCl in 1 m^3 enthält, von

denen etwa 150 *kg* auskrystallisieren. Um der Löselauge weiterhin eine möglichst große *KCl*-Angriffsfläche zu bieten und so die Lösungsgeschwindigkeit zu erhöhen, ist das Rohsalz, bei welchem Sylvin und Steinsalz stark miteinander verwachsen ist, fein zu mahlen.

Trotz all dieser günstigen Lösebedingungen ist es praktisch nicht möglich, die Kalikonzentration bis zur theoretisch möglichen Grenze zu treiben — sonst würde aus solchen Sylvinlösungen ganz reines *KCl* herauskrystallisieren müssen. Man bekommt wohl eine gesättigte Lösung, die aber nicht mit *KCl* und *NaCl* im Gleichgewicht steht, sondern zuviel *NaCl* und zu wenig *KCl* enthält; beim Lösen nimmt die Lauge außer *KCl* auch *NaCl* auf, das im weiteren Verlauf teilweise durch *KCl* verdrängt wird, aber, je mehr man sich dem Gleichgewichtszustande nähert, mit zunehmender Verzögerung. Die Folge ist, daß beim Abkühlen zuerst *NaCl* ausfällt, sodann *KCl*. Durch fraktionierte Krystallisation, wie sie die mehrstufige Vakuumkühlung ermöglicht, erhält man dann neben wenig niederprozentigem viel hochwertiges Chlorkalium mit 92—96% *KCl*, das gedeckt fast reines *KCl* ergibt.

Bezüglich der Laugenwirtschaft sowie der allmählichen Anreicherung etwaiger, immerhin im Rohsalz enthaltener Nebensalze ($MgSO_4$, $MgCl_2$) gilt auch hier das unter Hartsalzverarbeitung Gesagte (S. 346).

Die Einrichtungen und Handhabungen entsprechen im übrigen durchaus den bei Hartsalzverarbeitung gebräuchlichen. Ein besonderes Arbeitsverfahren, das wohl zuerst HAGEN in Sondershausen eingeführt hat, besteht darin, den Rohsylvin in entsprechend feiner Mahlung mit Laugen und hinterher mit etwas Wasser heiß auszudecken. Das nicht zu fein gemahlene Salz wird in große Deckgefäße mit falschem Boden und Ablaßvorrichtungen gefüllt; die Gefäße können nach Art der SHANKschen Kästen miteinander verbunden sein. Damit das Salz die Laugen gleichmäßig annimmt, sind die Gefäße vor Einlauf des trocknenen Rohsalzes bis etwa zur halben Höhe mit heißer Lauge zu füllen. Das mit Rohsalz bis oben hinan gefüllte Gefäß wird dann mit möglichst hoch vorgewärmter Löselauge abgedeckt. Die ersten mehr oder weniger kühlen und die letzten mit *KCl* nicht genügend gesättigten Laugen laufen zurück zur Löselauge, die übrigen vollkommen blanken Nutzlaugen fließen ohne weiteres in die Kühleinrichtung. Der fertig gedeckte Rückstand kann zweckmäßig auch noch abgenutscht werden. Vorteile des Verfahrens sind: stets blanke Laugen, auch bei sehr tonigen Rohsalzen, kaum nennenswerter Kraftbedarf, geringer Verschleiß der Apparate.

II. *Kieserit* wurde in einem Staßfurter Bohrloch zuerst als Mischung mit Steinsalz gefunden. Die vermeintliche Verbindung nannte man Martinsit. Später erkannte man das Mineral als ein $MgSO_4$-Hydrat, das von REICHARDT zu Ehren des Präsidenten der Leopoldinischen Akademie mit dem Namen „Kieserit" benannt wurde. Damals hielt man den Kieserit für ein $MgSO_4$ mit $3\,H_2O$, bis RAMMELSBERG die richtige Formel $MgSO_4 \cdot H_2O$ feststellte.

Der Kieserit ist ein Hauptmineral der deutschen Kalisalzlagerstätten. Einem ganzen Horizont der Lager, der sich unterhalb der eigentlichen Carnallit- und Hartsalzlager entwickelt, hat er seinen Namen als „Bergkieserit" gegeben; der Gehalt dieser Formation an reinem Kieserit steigt bis zu 45% neben Steinsalz und etwas Carnallit, Sylvin, Polyhalit u. s. w.

Das reine Mineral krystallisiert monoklin. *D* 2,57, Härte 3,8. Bildet meistens dichte graue Massen, die aus kleinen zusammengekitteten Krystallen bestehen. Im Salzlager treten diese Massen als flächige Bänke oder Knollen auf. Physikalisch steht die Verbindung wohl insofern einzig da, als sie sich zwar reichlich, aber nur sehr langsam im Wasser auflöst. Unterhalb 68° wandelt sich die Verbindung unter Wasseraufnahme in höhere Hydrate um; oberhalb löst sie sich unverändert auf. Mit steigender Temperatur nimmt die Lösungsgeschwindigkeit stark zu.

Löslichkeit in H_2O:	Temperatur	68°	80°	83°	99,4°	164°	188°
	% $MgSO_4$	37,0	38,6	40,2	40,6	29,3	20,3

Als Ausgangsstoff für die Gewinnung des Kieserits dienen die Löserückstände aus der Verarbeitung von Rohcarnallit und Hartsalz, die im wesentlichen aus Steinsalz und Kieserit bestehen. Zusammensetzung stark schwankend. Im allgemeinen etwa:

2–4% *KCl*, 20–40% $MgSO_4$, 1–3% $MgCl_2$, 40–60% *NaCl*, 8–15% H_2O, 2–6% Unlösliches.

Bei Behandlung mit kaltem Wasser zerfällt der Kieserit, auch die beigemischten Brocken, in eine mehlige bis sandige nasse Masse, während sich die übrigen Salze glatt auflösen bis auf einen Teil der gröberen Steinsalzbrocken, die ungelöst bleiben.

Ein einfaches, namentlich bei Carnallitrückständen gebräuchliches Verfahren besteht darin, daß die Rückstände unmittelbar aus dem Löseapparat in einen Kasten geräumt werden, der unten einen groben Stabrost hat, und in den oben durch Brausen bzw. gelochte Rohre Wasser in solcher Menge zugeführt wird, daß sich nicht zu viel Rückstand auf dem Rost ansammelt. Die durch den Rost laufende Lauge nebst dem aufgeschlämmten Kieserit wird durch eine Schurre in eine Trommel geleitet, die in ihrem vorderen Teil innen mit Fächerblechen so besetzt ist, daß sie durch die zufließende Lauge selbst in Umdrehung versetzt wird. Der hintere Teil der Trommel ist mit Siebblech oder Drahtgewebe bespannt. Lauge und aufgeschlämmter Kieserit fallen durch, während die ungelösten Steinsalzstücke, Anhydrit u. dgl. am Trommelende ausgeworfen werden. Die Kieserittrübe wird in Durchlaufkästen geleitet, in denen sich der Kieserit selbst infolge seiner hohen Dichte ziemlich schnell als Schlamm absetzt. Nur die feinsten Teile nebst dem Ton werden von der Lauge mitgeführt und müssen in größeren Durchlaufräumen abgefangen werden. Sind die Kästen hoch genug mit Kieseritschlamm gefüllt, dann wird der Laugenzufluß abgestellt, die überstehende Lauge durch seitliche Stutzen oder Heber abgezogen oder auch abgeschöpft und der schlammige Kieserit ausgeschaufelt.

Rückstände von feingemahlenem Hartsalz, die in Nutschen aufgefangen wurden, werden zuweilen aus ihnen durch Wasser herausgeschlämmt bzw. gelöst, das von unten her unter Druck in guter Verteilung in sie eintritt. Die durch einen Seitenstutzen ablaufende Trübe wird, wie angedeutet, aufgefangen und weiter behandelt. Die Kieserittrüben können auch durch ein gemeinschaftliches Absatzgefäß geleitet werden, aus dem ständig die mehr oder weniger klare Kieseritlauge oben abfließt, während der niedergefallene Kieserit unten, notfalls unter Zuhilfenahme von Transportschnecken od. dgl., als Brei herausgeholt wird; hierbei ist es leicht, Einrichtungen einzugliedern, um den zu gewinnenden Kieserit zu entchloren (z. B. System BENNO SCHILDE, Hersfeld, und SAUERBREY, Staßfurt).

Ist der Kieserit grobsandig, wie z. B. in den Rohsalzen des Werragebiets, so kann die Trübe mit großem Vorteil in Kippnutschen (S. 346) aufgefangen werden, die mit Überläufen für die Abführung der klaren Kieseritlaugen versehen sind. Ist die Nutsche voll Kieserit, so wird die Lauge abgesaugt, und besonders, soweit es sich um Weiterverarbeitung des Kieserits handelt, werden die letzten Reste anhaftender Lauge durch aufgespritztes Wasser bei fortgesetztem Nutschen verdrängt.

Auf je 100 *kg* Löserückstand werden normal etwa 300 *l* Waschwasser verbraucht. Die Waschlauge ist bei Carnallitrückständen etwa, wie folgt, zusammengesetzt: 9,5° S; 9 *KCl*, 9 $MgSO_4$, 6 $MgCl_2$, 119 *NaCl* *g* in 1 *l*. Bei Hartsalzrückständen enthält sie weniger $MgCl_2$.

Bestehen Konzessionsschwierigkeiten, die bei der Kieseritwäsche entstehenden nicht unerheblichen Laugenmengen abzulassen, so findet mit Vorteil das sog. Carlsfunder Verfahren (*D. R. P.* 166 187) Anwendung, wobei der Rückstand nicht mit Wasser, sondern mit einer an Steinsalz mehr oder weniger gesättigten Lauge gewaschen wird. Auch in solchen Laugen zerfällt der Kieserit zu einem Brei, der aber wegen beigemengten feinkörnigen Steinsalzes sehr chlorreich (bis 14% *Cl*) ist. Es wird deshalb mit Wasser nachgewaschen. Die Waschlaugen treten rückwärts laufend in die Hauptwäsche ein, während gleichzeitig ein Teil der starken Waschlaugen

aus dem Betrieb genommen wird. Die Zusammensetzung der letzteren ist etwa folgende: 50 KCl, 30 $MgCl_2$, 30 $MgSO_4$, 240 $NaCl$ *g* in 1 *l*.

Diese Lauge ist vermöge ihres hohen Gehalts an KCl mit als Löselauge gut zu verwerten. Bei dieser Arbeitsweise bedient man sich der Kieseritwäsche von FRIEDR. KRUPP A. G., GRUSONWERK, Magdeburg (Abb. 120).

Dieser Apparat besteht im wesentlichen aus zwei in Trögen laufenden Siebtrommeln. In der ersten Trommel wird der Rückstand unter Bespülen und Berieseln mit schon gebrauchter Kieseritwaschlauge abgesiebt. Das Durchgesiebte wird durch Schnecke und Becher in die zweite Trommel, in der sich der Vorgang mit Wasser wiederholt, befördert. Der in der Trommel verbliebene Rückstand wird mittels an der Innenwand angebrachter Bandspirale und Schöpfrades heraus- und abtransportiert. Die Troge haben Überläufe, aus denen die Kieserittrube in Dekantiergefaße übertreten kann. Der die zweite Trommel verlassende Rohkieserit mit durchschnittlich 10% Chlor wird in geeigneten Einrichtungen, z. B. in mit Widerständen besetzten langen Rinnentouren, mit Wasser so lange ausgelaugt, daß sich in den Sammelkästen ein Kieserit mit höchstens $2^1/_2$% *Cl* absetzt.

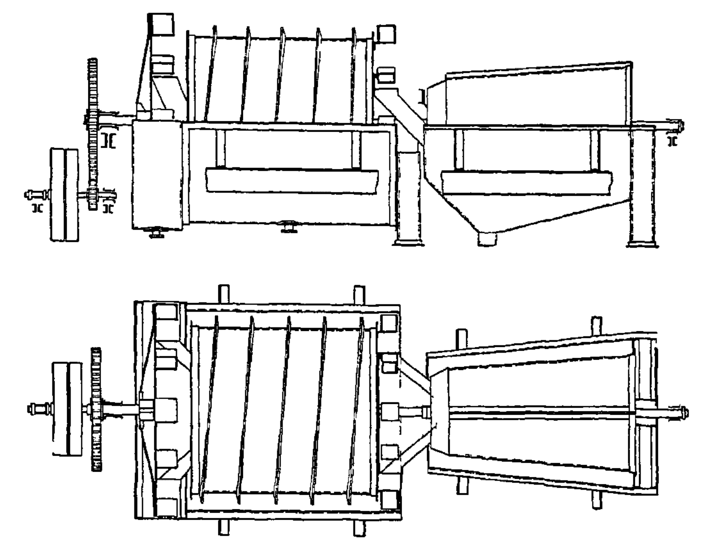


Abb. 120. Kieseritwäsche der FRIEDR. KRUPP A. G, GRUSONWERK, Magdeburg.

Blockkieserit. Der auf dem einen oder andern Wege gewonnene Waschkieserit, eine Mischung von Kieserit und anhängendem Wasser bzw. Lauge, bindet nach und nach ab, d. h. er hydratisiert sich unter Bildung von Bittersalz. Die Masse nimmt so in einem Zwischenzustande die Beschaffenheit von Mörtel an. Genutschter Kieserit wird notfalls mit etwas warmem Wasser oder Bittersalzlösung angerührt. Der Kieseritmörtel wird in Formen geschlagen, d. s. rechteckige, nach unten schwach verjüngte Blechkästen mit Handhaben ohne Boden und Deckel. In diese Formen wird der Breikieserit fest eingetreten, wobei die weite Öffnung nach oben zeigt. Durch Umdrehen der gefüllten Form und Aufsetzen auf den Boden löst sich der Kern aus der abgehobenen Form heraus, der dann in 8–20^h zu einem festen Block von meist 15–30 *kg* Gewicht erhärtet. Die Blöcke sind ziemlich wetterfest; sie dürfen deshalb im Freien, notfalls leicht überdacht, gestapelt werden. Ebenso werden die Blöcke ohne weiteres in Eisenbahnwagen verladen und vertragen die weitesten Transporte bei mehrmaliger Umladung.

Zusammensetzung des Blockkieserits: 55–70% $MgSO_4$, 0,1–3,0% $NaCl$, 3–11% Unlösliches (hauptsächlich Anhydrit), Rest H_2O. Vorgeschrieben für Verkaufsware min. 55% $MgSO_4$ oder min. 65% $MgSO_4$; max. $1^1/_2$% *Cl*.

Blockkieserit dient fast ausschließlich an den Hauptverbrauchsstellen England und Amerika zur Darstellung von Bittersalz (s. d.). Große Mengen Kieserit werden indessen, ohne erst geformt zu werden, im engeren Rahmen der Kaliindustrie auf Kaliumsulfate und in geringerem Maße auf Bittersalz verarbeitet.

Calcinierter Kieserit. Blockkieserit wird in geringer Menge in Calcinieröfen oder mechanischen Trommeltrocknern entwässert, wozu die bei der Stapelung und Verladung des Blockkieserits unvermeidlichen Abfälle vornehmlich verwendet werden. Das Trockengut wird mäßig fein gemahlen und lose oder in Säcken verladen; ein Gehalt von 70% $MgSO_4$ wird gewährleistet. Der calcinierte Kieserit zeichnet sich vor dem Blockkieserit wesentlich durch Schnellöslichkeit des darin

enthaltenen $MgSO_4$ aus. Verwendet wird er zu Wasserreinigungszwecken. In gleicher Weise kommen geringe Mengen sog. „verwitterter Kieserit" auf den Markt, wie der Name sagt, einfach ein Verwitterungsprodukt aus Blockkieserit. Der abfallende Schutt, hauptsächlich aus unreinem Bittersalz bestehend, wird gemahlen und ohne Gehaltsgewähr abgegeben.

III. *Bittersalz*, $MgSO_4$, ist ein Bestandteil des Meerwassers ebenso wie vieler Mineralwässer (Bitterwässer) (Epsom, England; daher der Name Epsomsalz). Es wurde zuerst 1695 aus Epsomer Wasser hergestellt. Ausblühungen an manchen Gesteinen (Hartsalz) enthalten $MgSO_4$. Wichtigstes Vorkommen von $MgSO_4$ als Bestandteil der Kalisalzlagerstätten, zum Teil als reines Hydrat: Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$ und Reichardtit $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, zum Teil in Doppelsalzen: Schönit, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$; Leonit, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4\,H_2O$; Langbeinit, $K_2SO_4(MgSO_4)_2$; Kainit, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O$; Vanthoffit, $MgSO_4(Na_2SO_4)_3$; Astrakanit, $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4\,H_2O$; Polyhalit, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4(CaSO_4)_2(H_2O)_2$; Krugit, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4(CaSO_4)_4(H_2O)_2$.

$MgSO_4$ bildet mit H_2O viele Hydrate, u. zw. mit 1, 4, 5, 6, 7, 12 H_2O. Neben Kieserit ist nur das 7fach gewässerte „Bitter"salz von Wichtigkeit. Krystallisiert in 4seitigen rhombischen Prismen. *D* 1,68. Verwittert in trockener Luft.

Löslichkeit (stabil):

Temperatur	$1,8^0$	10^0	20^0	30^0	40^0	48^0
$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	21,1	23,6	26,2	29,0	31,3	33,0% $MgSO_4$

Temperatur	48^0	50^0	60^0	68^0
$MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$	33,0	33,5	35,5	37 0 % $MgSO_4$

Temperatur	68^0	80^0	$99,4^0$	161	188^0
$MgSO_4 \cdot H_2O$	37,0	38,6	40,6	29,3	20,3% $MgSO_4$

Dichte der Lösungen von $MgSO_4$ bei 15^0 (GERLACH):

Grad S	4,1	8,4	12,8	17,4	22,2	27,2	28,8 (ges.)
Prozent $MgSO_4$	4	8	12	16	20	24	25,25

Lösungswärme: $MgSO_4$ 20,3 *Cal.*, $MgSO_4 \cdot H_2O$ 13,3 *Cal.*; $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ −3,8 *Cal.*

Nicht unerhebliche Mengen Bittersalz werden durch Auflösen von Magnesit in H_2SO_4 gewonnen. Für die Kaliindustrie ist nur die Darstellung aus Kieserit wichtig. Hier wird der Kieserit, u. zw. meist noch naß und unabgebunden, in Rührwerkskesseln von 10–20 m^3 in Wasser mit einströmendem Dampf heiß bis möglichst 37^0 S aufgelöst. Die in der Regel sehr trüben Lösungen werden entweder in eisernen Kästen, die mit Holz abgedeckt und gegen Wärmeabgabe auch sonst möglichst geschützt sind, geklärt. Notfalls unter Zugabe einer Seifenlösung soll die Klärung in 5–6^h erfolgen; die Temperatur soll nicht unter 80^0 zurückgehen.

Verfahren nach KUBIERSCHKY. Grobkörnige Kieserite bringt man zweckmäßig nach dem Deckverfahren in Lösung. Hierzu dienen eiserne Kessel von beliebiger Größe, die mit Siebeinlage und Ablaufhahn zwischen Sieb und Boden versehen sind und oberhalb des Siebes ein Mannloch besitzen. In den Kessel senkrecht hinein führen mehrere Dampfzuleitungen, die oberhalb des Siebbodens münden. Der Kessel wird mit heißem Wasser zur Hälfte gefüllt, darauf mit Kieserit beschickt und durch Dampfeinblasen eine Temperatur von 80–100^0 eingehalten. Durch den Ablaufhahn zapft man nun ununterbrochen Bittersalzlösung ab, den Kessel entsprechend mit neuem Kieserit und Wasser beschickend. Unter Kontrolle mit Spindel wird der Abfluß so reguliert, daß immer *konz.* Lösung abläuft. Die Lauge wird auch durch die Kieseritschicht filtriert und verläßt den Kessel ganz blank. Nach einigen Tagen Betriebszeit haben sich die Löserückstände (Anhydrit) derartig angesammelt, daß der Kessel vollständig entleert werden muß. Das Verfahren stützt sich auf die Tatsache, daß der Kieserit oberhalb 68^0 mit Wasser nicht mehr „abbindet". Deshalb ist auch streng darauf zu achten, daß bei Stillständen, z. B. Feiertagen, die Heizung nicht unterbrochen wird. Die Ausbeute an $MgSO_4$ beträgt 95% und mehr.

Die heiße Lösung wurde früher in Krystallisierkästen erkalten gelassen, wobei man das Bittersalz teils in Nadeln, teils in gröberen Krystallen erhielt. Letztere mußten umgelöst oder gemahlen werden, um sie dann als 2. Qualität zu verkaufen. Heute benutzt man zum Abscheiden Schnellkühler, u. zw. die für diesen Zweck besonders brauchbaren Kühlrührwerke von WITTJEN (S. 340). Als Kühlmedium dient Wasser. Nach dem Erkalten läßt man das Salzlaugengemisch unter ständigem Rühren in Kippnutschen laufen, die an die Luftleere angeschlossen sind. War die

Ausgangsbittersalzlösung nicht ganz blank, dann setzen sich die Unreinigkeiten als dünner Überzug auf dem abgenutschten Salzkuchen ab und können durch Abschaben von dem darunter befindlichen sauberen Salz getrennt werden. Soll das von anhängender Mutterlauge feuchte Salz für medizinische Zwecke verwendet werden und deswegen nur Spuren von *Cl* enthalten, dann zentrifugiert man noch. Sonst lagert man das Salz ohne weiteres in einem auf etwa 30° erwärmten Trockenraum auf Horden ab. Höhere Temperaturen müssen vermieden werden, um das Salz durch Verwittern nicht unansehnlich zu machen.

Das aus Krystallisierkästen stammende Bittersalz besteht aus grobkörnigen Krystallen, während das mit Schnellkühlern bereitete Produkt in feinen, silberglänzenden Nadeln ausfällt. Versand der fertigen Ware in Säcken oder in papierausgeschlagenen Packfässern.

Verbraucht wird Bittersalz in erster Linie zur Herstellung von Kaliumsulfat, in geringer Menge zum Appretieren von Baumwolle, in der Wollfärberei, in der Bleicherei zum Zersetzen von Chlorkalk, als Abführmittel.

IV. *Glaubersalz* wurde zuerst 1658 von GLAUBER beschrieben, der es bei der Darstellung von HCl aus $NaCl$ und H_2SO_4 erhalten hatte; deshalb noch heute bekannt unter dem Namen „sal mirabile Glauberi". Schon von GLAUBER dringend empfohlen als Abführmittel. Später erkannt als Bestandteil vieler Mineralwässer (Friedrichshall, Karlsbad). Im großen wurde Glaubersalz zuerst 1767 aus Friedrichshaller Wasser dargestellt und unter dem Namen „Friedrichssalz" bekannt. Wasserfreies Glaubersalz kommt natürlich vor als „Thenardit" in Spanien, am Vesuv, in den Salpeterlagern Südamerikas, in den Eintrocknungen vieler Landseen Afrikas, Asiens und Amerikas. In den großen marinen Salzablagerungen bildet Na_2SO_4 einen Bestandteil mehrerer zusammengesetzter Mineralien: Glaserit, $(K_2SO_4)_3Na_2SO_4$; Vanthoffit, $(Na_2SO_4)_3MgSO_4$; Astrakanit, $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4\,H_2O$; Glauberit, $CaSO_4 \cdot Na_2SO_4$; Löweit, $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2^1/_2 H_2O$.

Na_2SO_4 (wasserfrei) krystallisiert rhombisch, bipyramidal. Härte $2^1/_2$. D 2,68.

Temperatur	32,5°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	102° (Kp)
Löslichkeit in H_2O . .	33,2	32,5	31,8	31,3	30,7	30,3	29,9	29,8	29,7 % Na_2SO_4.

Unterhalb 32,5° bindet Na_2SO_4 $10\,H_2O$; bei 32,5° schmelzen die Krystalle und bilden eine gesättigte Lösung neben Anhydrit Ebenso zerfallen die Krystalle an der Luft (verwittern) zu staubfeinem Na_2SO_4:

Temperatur	−1,2°	0°	10°	15°	20°	25°	30°	32,5°
Löslichkeit in H_2O . .	3,85[1]	4,5	8,25	11,7	16,1	21,9	28,8	33,2 % Na_2SO_4

Dichte der Lösungen bei 15° (GERLACH):	2	4	6	8	10	11,95%
	1,8	3,65	5,5	7,37	9,27	11,17° S

Lösungswärme mit 400 *Mol.* H_2O: Na_2SO_4 0,17 *Cal*, $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ −18,76 *Cal.*

Überschichtet man eine gesättigte Lösung mit warmem Alkohol in verschlossener Flasche, so erhält man klare, rhombische Krystalle: $Na_2SO_4 \cdot 7\,H_2O$. Bemerkenswert sind dessen instabile Lösungen:

Temperatur	−3,55°	0°	10°	20°	26°
	12,7	16,4	20,4	30,9	35,5 % Na_2SO_4

Die Hauptmengen Glaubersalz fallen bei der Darstellung von HCl aus $NaCl$ und H_2SO_4 ab. Für die Kaliindustrie kommt lediglich die Erzeugung aus den Löserückständen von der Carnallit- und Hartsalzverarbeitung in Betracht (s. S. 332, 345). Diese Rückstände wurden früher nicht unmittelbar auf Glaubersalz verarbeitet, weil die Gewinnung des Glaubersalzes sich auf die Wintermonate beschränkte. Hierbei tritt unter der Wirkung des Regens mit der Zeit eine vorteilhafte Umwandlung ein unter teilweiser Hydratisierung des Kieserits und Bildung von Na_2SO_4 aus der Wechselwirkung mit $NaCl$ nach der Gleichung:

$$MgSO_4 + 2\,NaCl \leftrightarrows Na_2SO_4 + MgCl_2.$$

FRANK hat in alten Rückständen bis zu 14% Na_2SO_4 beobachtet. Mittlere Zusammensetzung abgelagerten Rückstandes:

2,6% KCl, 10,5% $MgSO_4$, 3,4% $CaSO_4$, 54,3% $NaCl$, 6,9% Na_2SO_4.

[1] Kryohydratischer Punkt.

Meist wurden die Rückstandsberge vermittels Dampfwasserinjektoren mit warmem Wasser überspritzt oder berieselt. Die abfließende Lauge, welche naturgemäß wechselnde Zusammensetzung hatte, die im allgemeinen wenig beachtet wurde und deshalb auch wenig bekannt war, wurde in eine Sammelgrube geleitet, die so groß bemessen war, daß die zufließenden Laugen möglichst gut klären konnten, sich aber auch nicht zu stark abkühlten (15—20°). Die geklärte Lauge wurde dann auf schmiedeeiserne Kästen mit großer Oberfläche und geringer Tiefe (15—50 *cm*) gepumpt und dann der Winterkälte ausgesetzt. Die Schnelligkeit der Abkühlung war natürlich stark abhängig vom Wetter; aber oft kühlten die Laugen schon in einer Nacht auf C° oder wenig darüber ab und ließen dabei etwa 40—60% des Gehaltes an SO_4 als krystallisiertes Glaubersalz fallen; z. B. gab 1 m^3 Lauge mit 13 KCl, 53 $MgSO_4$, 35 Na_2SO_4, 270 $NaCl$ *g* in 1 *l* etwa 160 *kg* $Na_2SO_4 \cdot 10\, H_2O$ und 0,893 m^3 Lauge mit 15 KCl, 26 $MgSO_4$, 24 $MgCl_2$, 270 $NaCl$ *g* in 1 *l*. Die erschöpfte Mutterlauge, die für weitere Verwendung keinen Wert mehr hatte, wurde in üblicher Weise abgelassen, das Salz zusammengeschlagen und auf Holzbühnen zum Abtropfen gebracht. Meist noch beigemengte Schlämme wurden durch Aufrühren und Durchkrücken mit Mutterlauge tunlichst entfernt. Zuweilen war das Salz so schon rein genug, um auf calcinierte Ware verarbeitet zu werden; es wurde dann nur noch mit kaltem H_2O auf den Bühnen leicht abgespritzt, um die anhängende Mutterlauge zu entfernen.

Schon seit vielen Jahren hat man sich von dieser Beschränkung auf die kalte Jahreszeit frei gemacht und mit Einführung der Kältemaschinen eine regelmäßige, großen Anforderungen gerecht werdende Glaubersalzerzeugung sichergestellt. So lange man mit Winterkälte arbeitete, war die Ausgiebigkeit der gewonnenen Ausgangslauge nicht von Belang. Diese Kälte war wohlfeil. Anders ist es mit der sehr teuren, durch Maschinen erzeugten Kälte. Hierbei darf man mit den zur Verfügung stehenden negativen Calorien nur das geringste Laugenquantum mit höchstmöglicher Ausbeute behandeln. Diese ausgiebigste Lauge hat bei 12°: 31,1° S; 234 $NaCl$, 182 $MgSO_4$, 895 H_2O *g/l* und die entstehende Mutterlauge bei 0°: 25,6° S; 154 $NaCl$, 131 $MgCl_2$, 70 $MgSO_4$, 901 H_2O *g/l*. Sie liefert pro 1 m^3 3,4 *dz* Glaubersalz und hinterläßt 0,77 m^3 Mutterlauge. Die SO_4-Ausbeute beträgt 70%. In der Praxis zeigt indessen diese günstigste aller Ausgangslaugen Übersättigungserscheinungen und scheidet leicht Astrakanit aus. Erhöhung des $NaCl$-Gehaltes der Lauge, die dann allerdings ein durch $NaCl$ verunreinigtes Produkt zur Folge hat, behebt den Übelstand. Die Lauge soll nach „KAFA" enthalten bei 12°: 31,5° S; 249 $NaCl$, 182 $MgSO_4$, 884 H_2O *g/l*.

Um eine solche Lauge zu erhalten, ist es nötig, die Haldenrückstände mit einer verdünnten, etwa 40° warmen Bittersalzlösung von etwa 200 *g/l* zu überspritzen und die sich ergebende Lösung mit frischem Rückstand und Bittersalz oder Bittersalzlauge genau abzustimmen. Für gewöhnlich stellt man die Ausgangslauge nur aus frischem Rückstand her, dem man mit Bittersalzlauge das $NaCl$ auszieht. Der übrigbleibende Kieserit wird zu Bittersalzlauge verlöst, diese wieder auf neuen Rückstand gegeben u. s. f.

Die Mengenverhältnisse zwischen Ausgangsstoffen und Endprodukten ergeben sich aus der in die VAN'T HOFFsche Form gebrachten Gleichung bei einer Endtemperatur von 0°:

$$43{,}2\, Na_2Cl_2 + 30{,}6\, MgSO_4 + 1000\, H_2O = 20{,}2\, (Na_2SO_4 \cdot 10\, H_2O) + 2{,}2\, Na_2Cl_2 + \\ + 0{,}8\, [26\, Na_2Cl_2 + 25\, MgCl_2 + 13\, MgSO_4 + 1000\, H_2O].$$

Aus 31 m^3 Ausgangslauge von 12°, die aus 80 *dz* Steinsalz à 98% und 81 *dz* Kieserit à 70% hergestellt werden, erhält man $\left.\begin{matrix} 100\ dz\ \text{Glaubersalz} \\ 3{,}9\ dz\ NaCl \end{matrix}\right\}$ 103,9 *dz* Rohglaubersalz à 96% und 24 m^3 Glaubersalzmutterlauge von 0°. 1 m^3 Ausgangslauge liefert 3,2 *dz* Glaubersalz rein.

Mit fallender Temperatur steigen die Ausbeuten an SO_4, z. B. bei — 12° auf etwa 84%; 1 m^3 Lauge liefert dann 4 *dz* Salz. Auf mehr als — 4° geht man aber in der Praxis nicht herunter. Das in den Kühlkästen ausfallende Glaubersalz wird

mittels Zellenfilter (S. 339) von der Mutterlauge getrennt und stellt ein feinkörniges Krystallisat von folgender Zusammensetzung dar:

87% $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$; 5% $NaCl$, 1% $MgCl_2$, 7% H_2O.

Das so gewonnene Rohglaubersalz wird durch Umkystallisieren, notfalls in mit Blei ausgeschlagenen Holzkästen, raffiniert. Das Krystallisat zentrifugiert und deckt man mit Wasser und bringt es in Trockenräumen auf Horden. Hier trocknet es bei etwa 25^0 und bildet nun handelsfähige Ware. Die Mutterlauge vom Raffinieren geht in den Kälteprozeß zurück.

Der Verdampfer fur das flüssige komprimierte Ammoniak besteht aus großen, viereckigen oder runden Eisenkasten oder Holzbottichen von 20–100 m^3 Inhalt und ist mit kupfernen Kuhlschlangen, durch die das Ammoniak strömt, versehen. Der Betrieb ist kontinuierlich. Die Ausgangslauge stromt in den Verdampfer oben ein, das ausgefallene Glaubersalz wird samt der Mutterlauge am Boden mit Zentrifugalpumpen herausgepumpt und der Filtrieranlage (Zellenfilter, a. a. O) zugefuhrt. Um die Lauge schnell und gut durchzukühlen und die Kühlschlangen vor zu schnellem Verkrusten zu bewahren, bewegt man sie mittels einblasender Preßluft. Die Verkrustung der Rohre schreitet trotzdem, auch wenn man sie durch Schaben (Handarbeit) von dem isolierend wirkenden Salzbelag zu befreien versucht, fort, und der Verdampfer muß stillgelegt und gereinigt werden. Diesem Übelstand hilft der rotierende Verdampfer der Firma HUMBOLD, Koln-Kalk, ab. In einem Trog mit der zu kühlenden Flussigkeit rotiert eine geschlossene Eisenblechtrommel, in deren Inneren flüssiges Ammoniakgas verdampft. Auf der sich schnell drehenden Trommel setzt sich kein Salz an, so daß keine Schaber erforderlich sind. Das in den spitz zulaufenden Boden des Troges niederfallende Glaubersalz wird wie oben weiter behandelt.

Die vom Glaubersalz getrennte Mutterlauge, auch Endlauge, kurz E-Lauge genannt, zum Unterschied von A-Lauge, d. i. die Ausgangslauge, dient zum Vorkühlen der Glaubersalzausgangslauge. Hierzu verwendet man Gegenstrom-Wärmeaustauscher.

Außer der Glaubersalzherstellung nach dem Kälteverfahren sind noch 2 Verfahren zu nennen. Die Herstellung in der Wärme über Astrakanit ($Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4\,H_2O$) und Vanthoffit ($3\,Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$). Das erstere Doppelsalz bildet sich beim Eintragen von Bittersalz in $NaCl$-Lösung oder von Steinsalz in Bittersalzlösung bei 49^0, das zweite Salz bei Eintragen von Steinsalz und Bittersalz in ein Laugengemisch von diesen beiden Salzen bei etwa 105^0. Die Zersetzung dieser Doppelsalze geschieht mit Wasser oder Sole bei Temperaturen von etwa 15^0. Die Herstellung von Astrakanit hat zur Mitverwendung bei der Glaubersalzherstellung nach dem Gefrierverfahren Bedeutung gewonnen, u. zw. bei der Entwässerung des Glaubersalzes (s. später).

Verwendung des krystallisierten Glaubersalzes: In der Färberei (Bd. V, 3), zur Herstellung von Ameisensäure (Bd. I, 333), als Abführmittel.

Calciniertes Glaubersalz. Der größte Teil des Rohglaubersalzes wird auf wasserfreie Ware verarbeitet. Die ältere Art der Entwässerung, bestehend in der Anwendung eines Flammenofens in Verbindung mit Herd und Pfanne, ist wohl kaum noch in Gebrauch.

Man löste das rohe Glaubersalz bei maßiger Wärme in Rührwerkskesseln bis zu 28^0 S auf und schickte die in Absatzkästen oder durch Filterpressen geklarten Losungen in offene, mit kupfernen Dampfschlangen beheizte Kästen. Das beim Verdampfen ausfallende Na_2SO_4 fiel in eine sackartige Vertiefung, aus der es ständig durch einen Elevator mit gelochten Bechern herausgeholt wird Starke Inkrustationen waren von Zeit zu Zeit durch Auskochen des Apparates zu entfernen. Die Unreinigkeiten reicherten sich in der Kochlauge an, die nach Bedarf von Zeit zu Zeit abgelassen und zur Krystallisation gekuhlt wurde.

Viel vorteilhafter wird das Glaubersalz in einem mit stehendem Heizkörper ausgestatteten Vakuumkochkörper entwässert. Besonders wenn es sich um die Verarbeitung eines reinen, krystallisierten Glaubersalzes handelt, empfielt es sich, dem Verdampfapparat einen Schmelzkessel mit Rührwerk und Doppelwand zur Beheizung mit Dampf vorzuschalten, in den das zu entwässernde Hydrat eingetragen wird. Dieses schmilzt zu einem ziemlich dünnflüssigen Brei, bestehend aus einer gesättigten Lauge und fein verteiltem Na_2SO_4, der unmittelbar in dem Maße in den Verdampfer übergezogen wird, wie die Verdampfung fortschreitet. Das in wohlausgebildeten Krystallen ($^1/_2$–1 mm) ausfallende Na_2SO_4 sammelt sich in einem untergebauten Salzfänger und wird von dort auf Nutschen gefüllt und abgesaugt oder zentrifugiert. Das Nutschgut enthält noch 5–7% H_2O; es wird noch warm getrocknet und stellt

dann ein fein grießiges, ganz weißes oder schwach gelbstichiges Pulver dar mit mehr als 99% Na_2SO_4.

Erwähnenswert ist wegen der Reinheit der zu erzielenden Erzeugnisse die von den Kaliwerken Aschersleben eine Zeitlang betriebene Gewinnung von Glaubersalz aus Lösungen von natürlichem Schönit, Bühnensalzen u dgl. vermittels Eismaschinen. Die Laugen wurden hierbei nach dem Kühlsystem WINDHAUSEN einem so hohen Vakuum (3–4 *mm Hg*) ausgesetzt, daß ihre Temperatur unter ständigem Sieden bis auf etwa 0° zurückging und das Glaubersalz als leicht abnutschbares feines Krystallmehl ausfiel (KUBIERSCHKY, Deutsche Kaliindustrie, 1907, S. 48 ff.).

Vielfach in Aufnahme gekommen ist das Aussalzen des geschmolzenen Glaubersalzes mit Steinsalz nach PECHINEY. Glaubersalz schmilzt bei 32,5° unter gleichzeitiger Ausscheidung von Thenardit[1] (wasserfreiem Natriumsulfat) und einer Lauge, die entsprechend dem ausgeschiedenen Na_2SO_4 weniger Na_2SO_4 enthält, als sie nach der Zusammensetzung des Dekahydrates haben müßte. Mit steigender Temperatur bis 120° nimmt die Löslichkeit des Na_2SO_4, u. zw. bis 70° progressiv, dann allmählich weniger ab. Zugabe von $NaCl$ oder anderen Salzen zur Schmelze setzt die Na_2SO_4-Löslichkeit stark herab.

Man kann aber in einem Prozeß das ganze im Glaubersalz enthaltene Na_2SO_4 ausscheiden, wenn außer mit $NaCl$ noch mit Astrakanit ausgesalzen wird. Astrakanit fällt sehr leicht als Nebenprodukt bei der Herstellung von Glaubersalzausgangslaugen an (s. o.), ist also in der Glaubersalzfabrik jederzeit zur Hand.

Der Fabrikationsgang beim Entwässern des Glaubersalzes mittels Steinsalzes und Astrakanits ist der folgende:

Das Schmelzen des Glaubersalzes geschieht in Rührwerkskesseln von 10—30 m^3 Inhalt, die für indirekte Dampfheizung mit Kupferschlangen ausgestattet sind. In die geschmolzene, auf 60—70° erwärmte Masse, aus Na_2SO_4-Lösung neben bereits ausgeschiedenem Thenardit bestehend, gibt man die abgewogenen Steinsalz- und Astrakanitmengen unter ständigem Umrühren zu. Die Umsetzungstemperatur wird durch Dampf auf 60—70° gehalten und nach ¼stündlicher Rührdauer durch Spindel und Titrieranalyse an Ort und Stelle die Beendigung des Prozesses kontrolliert. Ist der Schmelzprozeß zu Ende, so läßt man den Inhalt der Kessel in einen Zwischenbehälter, der auch mit einem Rührwerk versehen ist, ab, um dann von hier aus das Salzlaugengemisch portionsweise in die darunter aufgestellten Zentrifugen abzuziehen.

Das Schleudergut wird getrocknet oder calciniert. Die früher verwendeten Dampfdarren sind kaum noch zu finden. Man arbeitet heute mit Trommeltrocknern, wie sie zum Chlorkaliumtrocknen benutzt werden. Da aber an die Reinheit des calcinierten Natriumsulfates größte Anforderungen gestellt werden, so muß man die Kohlenfeuerung durch eine Generatorgasfeuerung ersetzen.

Calciniertes Glaubersalz findet hauptsächlich an Stelle von Soda in der Glasindustrie Verwendung, ferner bei der Darstellung von Ultramarin, Schwefelnatrium, zur Herstellung von Sulfatzellstoff (s. Holzzellstoff, Bd. VI, 191). Die letzten Sorten mit weniger als 0,01% *Fe* sind, über Porzellanwalzen mehlfein gemahlen, ein beliebtes Mittel zum Verschneiden organischer Farbstoffe.

V. *Magnesiumchlorid* hat wohl als erster HERZ 1710 in Händen gehabt, der aus dem in den Mutterlaugen der Seesalinen enthaltenen $MgCl_2$ durch Wechselzersetzung mit Eisenvitriol Bittersalz darstellte. Das Salz ist nämlich ein Hauptbestandteil des Meerwassers, wie es auch in den meisten Solquellen enthalten ist. Aus dem Meerwasser hat es seinen Weg in verschiedener Form in die Kalisalzlagerstätten gefunden, in geringen Mengen als Bischofit ($MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$) und Tachhydrit ($MgCaCl_4 \cdot 12\,H_2O$), in sehr großen Massen aber als Carnallit ($KMgCl_3 \cdot 6\,H_2O$). Die bei der Verarbeitung dieses Salzes anfallenden großen Mengen Endlaugen sind für die Kaligewinnung lediglich Abfall und bilden den wohlfeilen Ausgangsstoff für die Gewinnung des technischen $MgCl_2$.

[1] Eingebürgerte Bezeichnung für entwässertes Glaubersalz; unter Glaubersalz schlechthin versteht man immer das mit 10 *aq* krystallisierte Natriumsulfat.

$MgCl_2$ bildet mit 2, 4, 6, 8 und 12 H_2O Hydrate, von denen allein das 6er Salz (allenfalls noch das 4er Salz) technische Bedeutung hat; das ihm zukommende Temperaturgebiet erstreckt sich von $-3{,}4$ bis $+116{,}7^0$ (VAN'T HOFF), D 1,56, Härte 1,5, krystallisiert monoklin prismatisch.

Loslichkeit von $MgCl_2$ in H_2O:

Temperatur	$-33{,}6^0$	-20^0	$-16{,}8^0$	$-3{,}4^0$	0^0	10^0	20^0	40^0	60^0	80^0	100^0	$116{,}7^0$
$MgCl_2$	20,6	26,7	31,6	34,3	34,6	34,9	35,3	36,5	37,9	39,8	42,2	46,1 %
	$MgCl_2 + 12\,H_2O$		$+8\,H_2O$					$-6\,H_2O$				

Temperatur	$116{,}7^0$	$152{,}6$	$182{,}0^0$	186^0
$MgCl_2$ . . .	46,1	49,1	55,8	56,1
		$MgCl_2 + 4\,H_2O$		$-2\,H_2O$

Darstellung aus Endlauge (s. S. 344), deren Zusammensetzung etwa folgende ist: 31^0 S; 14 KCl, 50 $MgSO_4$, 350 $MgCl_2$, 12 $NaCl$ g/l. Bei Verarbeitung kieseritärmerer Rohcarnallite kann der $MgSO_4$-Gehalt geringer sein. Wird diese Lauge in geeigneten Verdampfapparaten (Vakuum oder offene Pfannen) eingedampft, dann fallen unter Wasserabgabe die Nebensalze als $NaCl$, Carnallit und Kieserit der Hauptsache nach aus, und es entsteht eine heiß gesättigte Lösung von noch etwas mit Nebensalzen verunreinigtem $MgCl_2$, die, bei geeigneter Konzentration abgekühlt, zu einer steinharten Masse (geschmolzenes Chlormagnesium) erstarrt und zum größten Teil aus $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ besteht. Bei nicht ganz so weit getriebener Eindickung erstarrt das Verdampfgut zu einem stengligen Krystallkuchen, bestehend aus Krystallen von $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ mit Einschluß geringer Mengen Mutterlauge.

Meist wird wohl die Endlauge unmittelbar eingedampft. Es ist indessen nicht ohne Wert, die Endlauge vor Verarbeitung auf $MgCl_2$ über krystallisiertes Chlormagnesium laufen zu lassen. Hierbei fällt ein großer Teil der Nebensalze, ohne Erhöhung der Verdampfkosten im ganzen, in verwertbarer Form als Carnallit und $MgSO_4$-Hydrat aus, während die bei der Verdampfung aus Endlauge erhaltenen „Bühnensalze" technisch wertlos sind. Man kommt bei dem angedeuteten Verfahren zu einer Lauge folgender Zusammensetzung: $35{,}7^0$ S; 2 KCl, 3 $NaCl$, 37 $MgSO_4$, 447 $MgCl_2$ g/l. Diese Lauge gibt viel geringere Mengen Bühnensalz und läßt sich deshalb ohne großen Verlust auf $MgCl_2$ verarbeiten.

Zur Verdampfung können die gleichen Apparate verwendet werden wie für Mutterlauge (s. S. 344). Hierbei ist nur im ersten Stadium der Verdampfung Arbeiten im „double" möglich wegen der hohen Kochpunkte der Laugen. Aus diesem und auch aus anderen Gründen zieht man vor, nur eine Vorverdampfung in Vakuumapparaten zu bewirken und in offenen oder besser in gedeckten feuerbeheizten Pfannen bis zu einer D von $43{,}5^0$S bzw. einem Kp von 157^0 fertig zu verdampfen. Zur Nachprüfung des Sudes kann auch eine kleine Probe herausgenommen werden, die auf einem kalten Blech schnell erstarren muß. Für einige Zwecke (z. B. für Bohrlaugen, s. S. 321) ist das so gewonnene geschmolzene (gelbliche) $MgCl_2$ rein genug. Zur Erzielung reiner Ware muß es aber enteisent werden. In diesem Falle oxydiert man die Laugen (bzw. deren Eisensalze), nachdem sie einen Kp von 154^0 erreicht haben, mit 3 kg $KClO_3$ auf je 40 m^3. Der Kp wird dann auf 157^0 getrieben. Unter Umrühren werden dann etwa 130 kg $Ca(OH)_2$ als Kalkmilch zugegeben. Bei Gelbstichigkeit einer herausgenommenen Probe erfolgt weiterer Kalkzusatz, zuweilen auch Zugabe von etwa 25 kg Schlämmkreide. Der Sud bleibt dann, nachdem inzwischen die Pfanne „abgefeuert" worden ist, der Ruhe überlassen, bis die Schmelze sich auf wenig über 130^0 abgekühlt hat. Die dann gut geklärte Schmelze, die bei 118^0 zu erstarren beginnt, wird durch Hahn oder Gelenkheber über offene Rinnen (am besten aus Holz) in die gut gereinigten Packfässer, gebrauchte Petroleum- oder Schmalz- oder auch neue Buchenholzfässer, eingefüllt. Da die Masse beim Erstarren stark einsinkt, muß zuletzt nachgefüllt werden.

Die fertige Ware ist eine harte, dichte, glasige, durchscheinende, weißliche Masse mit leichtem Blau- oder Grünstich (leichte Rosafärbung kommt vor, ist aber unerwünscht) von der Zusammensetzung: 46,7% $MgCl_2$, 1,1% KCl, 0,55% $MgSO_4$, 1,5% $NaCl$, 50,2% H_2O. Nach dem Wassergehalt berechnet, enthält die Ware etwa 11% $MgCl_2 \cdot 4\,H_2O$. Sofern es sich nicht um lange Aufbewahrung an offener Luft handelt, wird ein Teil der geschmolzenen Masse nach KORNDORF (PFEIFFER, Kaliindustrie, S. 309) in nach unten schwach verjüngte Blechkübel eingefüllt, in denen sie zu einem festen Block erstarrt, der dann ausgestürzt wird. Solche Blöcke können ohne weitere Verpackung verladen werden.

Krystallisiertes Magnesiumchlorid. Die Gewinnung unterscheidet sich von der des geschmolzenen Salzes nur dadurch, daß die Eindampfung nicht ganz so weit getrieben wird. Man geht nur bis 42° S bzw. bis zu einem Kp von 155°. Die erhaltene Lauge wird in gleicher Weise auf Packfässer gefüllt, in denen sie zu einer feuchten Krystallmasse mit parallelstrahligem Gefüge erstarrt. Zusammensetzung: 1,3% KCl, 1,2% $NaCl$, 3,4% $MgSO_4$, 43,0% $MgCl_2$, 51,1% H_2O. Nach dem Wassergehalt enthält die Masse etwa 6,5% anhängende Lauge. Eine reinere Ware kann durch Auflösen geschmolzenen Chlormagnesiums bis zu 42° S und nachheriges Abkühlen erhalten werden.

Neuerdings kommt eine Spezialität unter dem Namen geblättertes Chlormagnesium in den Handel. Es wird erzeugt, indem man geschmolzenes Chlormagnesium in dünnem Strahl über eine rotierende, innen mit Wasser oder Laugen gekühlte Eisenwalze laufen läßt und die erstarrte Masse abschabt, wobei sie zu Blättern zerfällt.

Neben geschmolzenem Chlormagnesium (6er Salz) werden geringe Mengen des wässerigen Chlormagnesiums weiter eingedampft auf Tetrahydrat ($MgCl_2 \cdot 4\,H_2O$), kurz 4er Salz genannt, mit einem Gehalt von 56% $MgCl_2$.

Verwendung findet $MgCl_2$ in der Textilindustrie als Zusatz zur Schlichte, zum Imprägnieren von Schwellen und Grubenhölzern, beim Bohren im Salzgebirge (S. 321), zum Besprengen von staubigen Straßen, zur Bereitung von Magnesiazement und in Mischung mit Sägespänen zur Herstellung von fugenlosen Fußböden (s. Kunststeine), zur Herstellung von Magnesia (S. 357), Salzsäure und Chlor (s. Bd. **III**, 229). Während des Krieges wurde es zur Zersetzung von Calciumsulfid behufs Gewinnung von Schwefel benutzt (Bd. **III**, 58).

Endlaugenbeseitigung. Soweit die Endlauge nicht auf Chlormagnesium oder auf Magnesia (S. 357) verarbeitet bzw. verwertet werden kann, und das ist nur ein verschwindend kleiner Teil von ihr, ist sie nichts weiter als ein lästiger Abfallstoff. Wenn irgend angängig, läßt man sie zusammen mit den Kieseritwaschwässern (S. 348) in die natürlichen Flußläufe gehen, die wohl auch berufen sind, die flüssigen Abfallstoffe menschlicher Arbeit dem in seiner Aufnahmefähigkeit unbegrenzten Ozean zuzuführen. Mit Rücksicht auf die sonstige wirtschaftliche Bedeutung der Flüsse ist indessen, zumal unter dem Zwang behördlicher Überwachung, dafür Sorge zu tragen, daß eine schädliche Übersalzung der Flußwässer nicht eintritt. Zu diesem Zweck müssen die Chlorkaliumfabriken vielerlei Auflagen über sich ergehen lassen. Die zu verarbeitende Rohsalzmenge wird beschränkt. Die Lauge soll vor Einlauf in den Fluß mit Wasser verdünnt werden, um sich leichter mit dem des Flusses zu mischen. Aus dem gleichen Grunde soll der Einfluß nicht geschlossen, sondern in Regenform erfolgen. Es kann auch die Anlage von großen Staubecken vorgeschrieben werden, aus denen die Abführung der Lauge nur nach Maßgabe der jeweiligen Wasserführung des Flußlaufs zugelassen wird. Bei all diesen Beschränkungen haben die Kaliwerke einen ständigen Kampf gegen die übrigen Verbraucher der betreffenden Flußwässer zu führen, so daß eine ganze Reihe anderer Behelfsmittel vorgeschlagen und teilweise durchgeführt wurde.

Wo angängig, werden die Laugen durch Bohrlöcher oder Klüfte in tiefere wasserführende Erdschichten abgeführt, um auf diesem Wege unterirdisch den Weg

zum Meer zu finden. Viele Vorschläge, die Endlauge zur Gewinnung von Bergeversatz durch Eindampfen oder durch Zusätze zu verfestigen, dürften an der Kostenfrage scheitern. Die Zumutung, die Laugen in mehrere 100 *km* lange Kanäle oder gar in Eisenbahnkesselwagen an die nächste Meeresküste zu führen, ist wegen der damit verknüpften großen Kosten zu verwerfen. Nicht ganz undiskutabel erscheint die Verarbeitung der Rohsalze an der Seeküste selbst, wenn möglichst alle daraus zu gewinnenden Erzeugnisse – einschließlich des $NaCl$ als Siedesalz – gewonnen und über See verladen werden können.

Der einfachste Weg, wenn eine unmittelbare Ableitung wirklich untunlich sein sollte, wäre immer noch die Verdampfung der Endlauge und ihre Überführung in festes $MgCl_2$. Beachtenswert erscheint ein von RINCK (*D. R. P.* 284 970) ausgearbeitetes Verfahren, das darin besteht, die Endlauge, durch Streudüsen verteilt, in einem Schacht in unmittelbarer Berührung mit Feuergasen zu verdampfen.

VI. *Magnesia.* Aus Endlauge läßt sich eine verhältnismäßig reine Magnesia als Hydrat oder wasserfrei herstellen. Die Zersetzung erfolgt mit Kalkmilch nach der Gleichung $MgCl_2 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaCl_2$. Da die Endlauge indessen noch erhebliche Mengen Sulfat neben Eisenoxydsulfaten enthält, ist eine Vorreinigung der Laugen erforderlich, u. zw. wird die Lauge etwas verdünnt und angewärmt und unter Umrühren mit etwas Chlorkalk, wenig Kalkmilch und so viel von der aus der zweiten Zersetzung erwachsenden Calciumchloridlauge versetzt, daß sicher ein Überschuß vorhanden ist. Der zusammen mit Eisenoxyd leicht als Schlamm niederfallende Gips wird, ohne daß man ihn abpreßt, weggeworfen. Die überstehende klare Lauge, die praktisch frei von Sulfat und Fe ist, wird in Rührwerkkesseln mit nicht ganz so viel Kalkmilch versetzt, wie dem in der Lauge enthaltenen $MgCl_2$ entspricht. Hierbei wird die Lauge je nach der gewünschten Qualität der zu gewinnenden Magnesia verdünnt und angewärmt. Im allgemeinen ist die Magnesia umso dichter, je heißer und je konzentrierter die Laugen sind. Die erhaltene Magnesiamilch wird durch Filterpressen mit Aussüßvorrichtung geschickt. Die Preßkuchen enthalten etwa 30% MgO und werden entweder feucht, wie sie sind, verkauft oder getrocknet (calciniert) bis zu einem Gehalt von 95% MgO.

An Stelle von Ätzkalk wird auch Ammoniak verwendet, wobei in erster Phase ein Ammoniakdoppelsalz entsteht, das durch weitere Behandlung mit Ammoniak in MgO und NH_4Cl zerlegt wird.

Bei „trockener" Gewinnung von MgO aus Endlauge wird $MgCl_2$ durch Feuergase zersetzt unter gleichzeitiger Abspaltung von HCl: $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2\,HCl$.

Die Reaktion setzt zwar schon teilweise bei wenig über 100° ein; indessen stellen sich erst oberhalb 500° technisch brauchbare Gleichgewichtsverhältnisse ein.

Auf die vielen Vorschläge der Zersetzung des Chlormagnesiums, denen allen die trügerische Hoffnung zugrunde lag, aus den schier unerschöpflichen Mengen Endlauge billige Salzsäure zu erzeugen, kann hier nicht eingangen werden; die wichtigsten werden unter Salzsäure (s. d.) erwähnt. Heute kommen wohl nur noch in beschränktem Umfange Verfahren in Betracht, nach denen aus Endlauge vorerst unter Zusatz von MgO ein Magnesiumoxychlorid hergestellt wird, das, ohne HCl abzuspalten, ziemlich weitgehend in Kanalöfen od. dgl. entwässert werden kann. Mit dem in Platten gewonnenen Magnesiumoxychlorid wird dann ein stehender Ofen von oben beschickt. Der Ofen hat an den Wänden senkrechte Nuten, in denen die Platten geführt werden, die sich unten auf vorspringende Nasen aufsetzen. Die Öfen werden von unten mit wasserhaltigem Generatorfeuergase geheizt, wobei frei werdender HCl mit den Gasen entweicht. Die Platten sintern zusammen und fallen in einen unteren Sammelraum, werden herausgezogen und der Ofen neu beschickt. Die gewonnene Salzsäure ist frei von Schwefelsäure und As, ist aber im übrigen nicht leicht zu kondensieren, auch nicht sehr stark zu erhalten. Eine Konzentration kann durch Destillation mit $MgCl_2$-Lauge erfolgen. Haupterzeugnis ist MgO, das zur Beseitigung der immer noch im Glühgut erhaltenen Salze mit Wasser aufgeschlämmt, abgepreßt und aufs neue getrocknet wird.

HEPKE hat ein Verfahren angegeben (*D. R. P.* 278 106), nach welchem die Durchführung der Zersetzung des $MgCl_2$, nachdem es unter Zusatz von Magnesiumoxyd in Magnesiumoxychlorid umgewandelt worden ist, in rotierenden Öfen vorgenommen werden soll (vgl. auch B. LEPSIUS, *Ztschr. angew. Chem* 31, I, 93 [1918]). Versuche der Kaliwerke Aschersleben in der gleichen Richtung, die schon 1885 vorgenommen wurden, haben allerdings zur Anwendung im großen nicht geführt.

Verwendung findet die Magnesia zur Bereitung von Magnesiazement, in der keramischen Industrie (s. Tonwaren), als Beschleuniger in der Kautschukindustrie u. s. w., s. auch Magnesiumverbindungen.

VII. *Boracit* (vgl. auch Bor und Borverbindungen, Bd. **II**, 546 ff.).

In den Kalisalzlagern findet sich Bor in einer Reihe verschiedener Mineralien vor Boracit (Staßfurtit) ($Mg_7B_{16}O_{30}Cl_2$), Hydroboracit ($CaMgB_6O_{11} \cdot 6\,H_2O$), Pinnoit ($MgB_2O_4 \cdot 3\,H_2O$), Ascharit ($Mg_6B_6O_{15}\ 2\,H_2O$), Kaliborit (Heintzit, Hintzeit) ($KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 9\,H_2O$) Am häufigsten kommt der Boracit vor, teils in feiner Verteilung, teils in rundlichen Knollen bis zu Kopfgroße, die zuweilen schalig mit Carnallit oder Steinsalz durchsetzt sind, eingesprengt Alle genannten Bormineralien werden unter dem Sammelnamen „Boracit" gewonnen und als solcher mit 50–66% B_2O_3 abgegeben

Die Rohboracite, die sich durch ihre weiße bzw. hellgelbliche bis grünliche Farbung bemerkbar machen, werden teilweise auf „Klaubebandern", uber die das grobgemahlene Rohsalz lauft, teilweise aus den Loseruckstanden ausgelesen, mit kaltem Wasser gewaschen und auf dampfbeheizten Horden getrocknet Nachdem in Kleinasien und Amerika große Lager von Boraciten aufgeschlossen worden sind, hat die Gewinnung von Boracit aus Kalirohsalzen an Bedeutung stark eingebüßt.

VIII. *Rubidiumalaun.* Nachdem BUNSEN und KIRCHHOFF 1860 Rubidium in den Dürkheimer Soolwässern und im Lepidolith entdeckt haben (*Poggendorf Ann.* **110**, 117; **113**, 337), wurde das Element in vielen anderen Mineralwässern und ebenso seine weite Verbreitung im Pflanzenreich (Runkelrüben, Tabak, Kaffee, Kakao, Buchen, Eichen, Reben u. s. w.) festgestellt. Carnallitrohsalz enthält gewöhnlich etwa 0,03% $RbCl$, und seitdem FEIT und KUBIERSCHKY (*Chem. Ztg.* **1892**, 335 ff.) gelehrt haben, dieses Rb in Angliederung an die Rohsalzverarbeitung wohlfeil zu gewinnen, scheiden alle sonstigen Methoden zur Rb-Gewinnung aus.

Rubidiumchlorid, das ebenso wie KCl mit $MgCl_2$ ein 6fach gewässertes Doppelsalz bildet und mit diesem isomorph krystallisiert, ist in starken $MgCl_2$-Lösungen neben KCl fast unlöslich, so daß schon der „künstliche Carnallit" (s. S. 330) 0,15–0,2% $RbCl$ enthält. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren und Beseitigen des KCl einerseits und der Endlauge andererseits lassen sich so leicht Carnallite gewinnen, die 2 und mehr Prozent $RbCl$ enthalten. Diese Carnallite werden mit H_2O systematisch ausgedeckt, wobei die ersten und letzten Decken rubidiumarm ausfallen, die mittleren das Rubidium in weiter angereicherter Form enthalten. Zur einfachen qualitativen Prüfung der Laugen auf Rb werden mehrere cm^3 mit einigen Tropfen *konz.* $SnCl_4$-Lösung versetzt, wobei ein mehr oder weniger starker, weißer Niederschlag von Rb-Sn-Doppelchlorid erhalten wird. Die entstehenden Nutzlaugen enthalten in 1 *l* etwa 19 *g* $RbCl$, 11 *g* NH_4Cl, 42 *g* KCl, 44 *g* $NaCl$ und 239 *g* $MgCl_2$. Weitere Anreicherung bis zu etwa 45 *g* $RbCl$ ist möglich, indessen nicht notwendig.

Die erhaltenen Nutzlaugen werden kalt mit starker Aluminiumsulfatlösung von 30,5° S verrührt, insoweit der Rb-Gehalt des ausfallenden Alaunmehls noch hoch genug erscheint. Aus je 1 *l* Lauge der angegebenen Zusammensetzung können so 283 *g* Alaun mit 26,3% reinem Rubidiumsalz erhalten werden. Dieses Vorerzeugnis wird abgenutscht und aus Wasser mehrmals umkrystallisiert, mit der Maßgabe, daß die letzten Mutterlaugen jeweils immer wieder zur Umlösung frischen Salzes Verwendung finden, bis Rubidiumalaun mit 80% Reingehalt verbleibt, der, auf Horden getrocknet und in Kisten verpackt, zur Versendung kommt.

Die Preise bewegten sich zwischen 5 und 15 M. pro 1 *kg*. Die Kaliwerke Aschersleben, die wohl die einzigen Großerzeuger von Rb-Alaun waren, haben seit einiger Zeit die Gewinnung von Rb-Salzen aufgegeben; die Preise für Rb-Alaun sind seitdem wieder bis auf etwa 100 M. pro 1 *kg* gestiegen.

Ob die von JANDER und FABER (*Zeitschr anorgan. Chem.* **1929**, 321) vorgeschlagene Methode zur Gewinnung von Rb-Salzen aus Carnalliten mit einem sehr großen Aufwand an Chemikalien (MoO_3, HCl, Cl_2, CCl_4) geeignet ist, gegenuber der rein salinischen Gewinnung Vorteile zu bieten, erscheint sehr zweifelhaft.

Der Rubidiumalaun dient zur Darstellung aller weiteren Rb-Salze. Hauptsächlich wird daraus RbJ gewonnen, das an Stelle von KJ in der Heilkunde verwendet wird, weil es frei von den üblen physiologischen Nebenwirkungen des letzteren ist. Neuerdings haben Rubidiumsalze wegen ihrer den Kalisalzen gegenüber erheblich größeren Radioaktivität starke Beachtung gefunden.

IX. *Kalimagnesia* ist die in der Kaliindustrie gebräuchliche Bezeichnung für das Doppelsalz aus K_2SO_4 und $MgSO_4$. Wiederholt ist die Doppelverbindung, die mit 6 H_2O krystallisiert, beim Eindampfen von Meerwasser und Salzsolen (z. B. Lüneburg, Schönebeck) beobachtet worden. Als erster nahm H. GRÜNEBERG 1862 ein Patent zur Darstellung der Verbindung aus Staßfurter Salzen. Seitdem hat die Fabrikation der Kalimagnesia ständig an Bedeutung gewonnen. Die vielen vorgeschlagenen Arbeitsmethoden haben nur teilweise Eingang in die Praxis gefunden.

Natürliches Vorkommen als 6fach gewässertes Salz: Schönit (Pikromerit), vergesellschaftet mit Kainit und Reichardtit; monoklin prismatisch. *D* 2,03, Härte 2,5. Bildungswärme 7,6 *Cal.* Schönit spaltet bei 47,5° 2 H_2O ab und geht über in 4fach gewässertes Salz; dieses kommt als Leonit (Kalium-Blödit) zusammen mit Glaserit und Langbeinit vor; monoklin prismatisch. Das Doppelsulfat löst sich in H_2O nur bis zu gewisser Menge unverändert auf und spaltet dann einen Teil des K_2SO_4 als solches ab.

	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	
Löslichkeit . . .	14,1	19,6	25	30,4	36,9	43,8	50,2	59,8	$g\ K_2Mg(SO_4)_2$ in 100 g H_2O.

Löslichkeit (PRECHT, WITTJEN) bei Anwesenheit von K_2SO_4 als Bodenkörper:

Temperatur	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	
$g\ K_2SO_4$ . . .	11,6	13,9	16,4	18,9	20,9	22,2	23,1	25,4	26,6	in 100 g H_2O.
„ $MgSO_4$ . . .	12,1	13,8	15,6	17,9	21,0	23,8	24,9	27,7	28,2	

Die *Mol.*-Menge des gelösten $\frac{K_2SO_4}{MgSO_4}$ verhält sich in allen Fällen annähernd wie 1 : 1,5, so daß also bei Zersetzung von Kalimagnesia mit H_2O bis zu etwa $1/3$ des K_2SO_4 ungelöst bleibt.

Kalimagnesia aus Kainit. Kainit zerfällt nach der Gleichung

$$2[KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O] = K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O + MgCl_2$$

in Kalimagnesia und Magnesiumchlorid. Wenn diese Umsetzung auch in der Kälte erfolgt, so ist doch wegen der dem Rohkainit beigemengten Nebensalze nur durch heiße Umlösung zum Ziel zu kommen. In Wirklichkeit läßt sich dann im Endzustand eine Zersetzung erreichen nach der Gleichung:

$$[94\,(KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O) + 13\,Na_2Cl_2]\,(\text{fest}) + 870\,H_2O\,(\text{flüssig}) =$$
$$= [1000\,H_2O + 13\,Na_2Cl_2 + 9\,K_2Cl_2 + 38\,MgCl_2 + 18\,MgSO_4]\,(\text{flüssig}) + 38\,K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O\,(\text{fest}).$$

Zum Lösen dient immer wieder die Mutterlauge, so lange, bis die obige Konzentration erreicht ist, über die hinaus Kalimagnesiabildung ausbleiben würde. Der Überschuß an Laugen wird abgestoßen. Wie ersichtlich, darf der Rohkainit etwas KCl enthalten; ist der Gehalt daran zu hoch, so wird zweckmäßig zum Lösen etwas Kieserit hinzugegeben Theoretisch sind nach dieser Gleichung 81% als Kalimagnesia zu gewinnen.

Das Rohsalz wird mäßig grob gemahlen und mit Mutterlauge in Rührwerkskesseln mit indirekter Heizung gelöst, u. zw. bei höchstens 70°, weil sonst Langbeinitbildung und damit Kaliverlust zu befürchten ist. Die Rohlösung wird geklärt und auf Kühlkästen gezogen, der Rückstand nochmals mit frischer Löselauge durchgerührt; die zweite Lösung läuft zurück zum Löselaugenbehälter. In den Kühlkästen schießt Kalimagnesia in Form von Schönit bzw. Leonit an. Das Krystallgut enthält 10–12% Cl als $NaCl$, das durch Decken beseitigt werden muß. Da besonders das Wandsalz in dichten Krusten anschießt, die das $NaCl$ fest einschließen, wird das Rohgut vor dem Decken zweckmäßig durch einen geeigneten Walzenbrecher geschickt. Gedeckt wird wie bei KCl mit doppelter Ausnutzung der Decklaugen (S. 342).

Als Betriebsmittel zur Ausführung der angedeuteten Arbeitsvorgänge finden die bei Rohsalzverarbeitung früher beschriebenen Einrichtungen sinngemäß Anwendung.

Das Neustaßfurter Verfahren (*D. R. P.* 10637, 13421, 50596) stützt sich auf die Tatsache, daß sich Kainit in $MgCl_2$-Laugen bei hohen Temperaturen zersetzt nach der Gleichung:

$$3\,(KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O) = K_2Mg_2(SO_4)_3\,(\text{fester Langbeinit}) + (KCl + MgCl_2 + 9\,H_2O)\,(\text{gelöst}).$$

Der mäßig fein gemahlene Kainit wird eingebracht in ein drehbares, horizontales Zylindersieb feiner Lochung, das in dem oberen Teil eines Doppelkessels sich befindet. Beide Kessel stehen miteinander in offener Verbindung; der untere ist durch Doppelmantel mit gespanntem Dampf beheizbar. Die Kessel werden mit gut vorgewärmter Mutterlauge so weit angefüllt, daß die Siebtrommel gut eintaucht. Zuerst wird bei offenem Abluftstutzen geheizt, bis die Lauge im Innern der Kessel eben anfängt zu sieden, sodann wird der Kessel allseitig verschlossen und weitergeheizt bis zu einem Innendruck von 2–4 *Atm.* Durch das Sieb der rotierenden Trommel fällt der aus dem Kainit gebildete Langbeinit als feines Krystallmehl in den unteren Teil der Doppelkessel, aus dem es nach Beendigung der Arbeit durch eine Schnecke nach einem Abflußstutzen getrieben wird. Die anhängende Lauge wird abgepreßt. Das Preßgut hat etwa die Zusammensetzung:

$$30\%\ K_2SO_4,\ 37\%\ MgSO_4,\ 20\%\ H_2O,\ 7\%\ NaCl,\ 4\%\ MgCl_2,\ 2\%\ \text{Rest.}$$

Anhängende Lauge und Nebensalze werden durch wiederholtes Aufrühren mit Wasser und Dekantieren beseitigt. Das schließlich verbleibende Krystallmehl wird wie üblich getrocknet und gemahlen. Zur Weiterverarbeitung auf Kaliumsulfat ist die nach diesem Verfahren erzeugte Kalimagnesia nicht verwendbar. Die aus der Zersetzung des Kainits verbleibende Mutterlauge gibt, soweit sie nicht unmittelbar für weitere Zersetzungen wieder benutzt wird, bei Abkühlung in Krystallisierkästen einen Anschuß von unreinem KCl.

Kalimagnesia aus Hartsalz. Hartsalz läßt sich bei seiner dem Kainit im ganzen sehr ähnlichen Zusammensetzung nach genau den gleichen Grundsätzen verarbeiten wie dieser; nur ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß wegen der Langsamlöslichkeit des Kieserits unter Umständen mehr Zeit auf das Lösen zu rechnen ist. Das Neustaßfurter Verfahren ist für Hartsalz nicht anwendbar.

Kalimagnesia aus Schönit wurde eine Reihe von Jahren in großem Maßstab bei den Kaliwerken Aschersleben gewonnen. Das Rohsalz mit etwa:

3% KCl, 17,0% K_2SO_4, 12% $MgSO_4$, 10,8% H_2O, 55% $NaCl$, 2,2% Rest (Polyhalit u. s. w.)

wurde anfänglich im Deckbetrieb mit Wasser fast vollständig aufgelöst. Die polyhalitischen Rückstände wurden als Düngesalz verwertet, die Lösungen unter Zusatz von Endlauge (!?) verdampft und krystallisiert. Später wurde heiß *konz.* gelöst, aber immer noch mit H_2O unter Hinterlassung erheblicher Mengen Rückstände; die Laugen wurden mehrmals verdampft, bis 45° vorgekühlt und ergaben dann zuerst gute Anschüsse aus Kalimagnesia, später Mischsalze.

Auch Schönit läßt sich ebenso wie Kainit durch heiß *konz.* Lösen in Mutterlauge auf Kalimagnesia verarbeiten. Hierbei ist es erforderlich, um Glaseritbildung zu vermeiden, der Löselauge von außen, d. h. aus der Carnallitverarbeitung oder Sulfatfabrik, so viel $MgCl_2$-haltige Laugen zuzuführen, daß die Mutterlaugen nicht unter 100 *g* $MgCl_2$ in 1 *l* enthalten.

Kalimagesia aus Langbeinit. Langbeinitische Salze vom Typ des Hartsalzes, d. h. solche, die nur einige Prozent Langbeinit enthalten, sind nicht zu verarbeiten wegen der außerordentlichen Langsamlöslichkeit des Langbeinits selbst. Wohl aber stehen gelegentlich größere dichte Massen reineren Langbeinits als Rohsalz an, die nur mit wenig Steinsalz und anderen Nebensalzen vermengt sind. Solche Salze können, mäßig fein gemahlen, mit kaltem H_2O einfach abgedeckt werden, wobei der Langbeinit fast vollständig ungelöst mit einem so geringen Cl-Gehalt zurückbleibt, daß das Deckgut ohne weiteres getrocknet, gemahlen und notfalls unter Zusatz von etwas K_2SO_4 als Handelskalimagnesia abgesetzt werden kann.

Kalimagnesia aus Kieserit und Chlorkalium. Dieses Verfahren überragt an Wichtigkeit bei weitem alle vorbesprochenen Methoden. Die Umsetzung erfolgt entweder nach der S. 359 für Kainit angegebenen Wechselzersetzung von $MgSO_4$ mit KCl oder besser unter möglichster Ausschaltung von $NaCl$, wobei die Umsetzung vollkommener ist. Es empfiehlt sich also nicht, wie früher allgemein üblich, ein nur mäßig hochprozentiges, sondern möglichst reines KCl in den Prozeß einzuführen. Die Kalimagnesia bildet sich nach der Gleichung

$$2\,KCl + 2\,MgSO_4 + 6\,H_2O = K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6\,H_2O + MgCl_2.$$

Den höchsten $MgCl_2$-Gehalt in der Umsetzungslauge und somit die höchste Kalimagnesia-Ausbeute erhält man bei 12,5°. Bei dieser niedrigen Temperatur ist aber die Lösegeschwindigkeit so gering, daß man auf die Vorteile einer so günstigen Umsetzung verzichten muß. Man arbeitet zweckmäßig bei etwa 25—30° und erreicht dann das in nachstehender Gleichung gekennzeichnete Ziel:

$$62{,}7\,K_2Cl_2 + 118{,}8\,MgSO_4 + 1314\,H_2O = [1000\,H_2O + 10{,}6\,K_2Cl_2 + 52{,}1\,MgCl_2 \mid 14{,}6\,MgSO_4](\text{flüssig}) + \\ + [52{,}1\,K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O]\ \text{fest.}$$

Entweder wird gesättigte KCl-Lösung mit festem KCl und festem Bittersalz, soweit nötig, versetzt oder besser zu gesättigter $MgSO_4$-Lösung die nötige Menge KCl und Bittersalz (fest) zugegeben.

Über die Herstellung von Bittersalz und Bittersalzlösung mag hier auf das früher (S. 350) darüber Gesagte verwiesen werden; ausdrücklich ist zu betonen, daß die Güte der gefällten Kalimagnesia wesentlich von der Reinheit (Schlammfreiheit) des Bittersalzes und seiner Lösungen abhängt, wie es auch von größter Wichtigkeit ist, ein hochprozentiges, also $NaCl$-armes Chlorkalium zu verwenden. Das aus der Zersetzung des künstlichen Carnallites gewonnene KCl ist hierzu, auch wegen seiner Feinkörnigkeit, sehr geeignet.

In Rührwerkkesseln, deren Rührwerke zum Heben und Senken eingerichtet sind, wird etwa 40° warme, gesättigte Bittersalzlösung mit hochprozentigem KCl so lange versetzt, wie sich letzteres auflöst. Durch den Verbrauch an Lösewärme des Chlorkaliums sinkt die Temperatur, so daß sich der Umsetzungsprozeß zwischen 20 und 30° abspielt. Bei ordnungsmäßig eingestelltem Betrieb enthält die Mutterlauge im Endzustand einen bestimmten Chlorgehalt, der laufend an der Betriebsstelle durch Titrieren festgestellt werden kann. Früher beschränkte man sich auf diese eine Arbeit, wie angegeben; dann erhält man Umsetzungslaugen mit allerdings niedrigem $MgCl_2$-Gehalt, etwa 130 *g/l*, und entsprechend niedrige Ausbeute von etwa 58% K_2; im Sinne der obigen Gleichung ist die Zugabe einer entsprechenden Menge festen Bittersalzes notwendig, was dann zu wesentlich höherem $MgCl_2$-Gehalt, bis zu 230 *g/l*, und ebensolcher Ausbeute führt:

$$\frac{52{,}1}{52{,}1 + 10{,}6} = 83{,}2\%\ K_2\text{-Ausbeute}; \quad \frac{104{,}2}{104{,}2 + 14{,}6} = 87{,}8\%\ SO_4\text{-Ausbeute.}$$

Die Mengenverhältnisse sind nach obiger Gleichung 98 *dz* Kieserit à 70% $MgSO_4$, übergeführt in 58,2 *dz* Bittersalz und 9,5 m^3 Bittersalzlauge à 440 *g/l*, 31,6° S sowie 54,3 *dz* Chlorkalium (90% KCl) ergeben: 100 *dz* Kalimagnesia und 10 m^3 Kalimagnesiamutterlauge.

Diese Arbeitsweise unter Verwendung von Bittersalz, zu der KUBIERSCHKY die Anregung gegeben hat, ist unter dem Namen „konzentriertes Kalimagnesiadarstellungsverfahren" bekannt. Eine Modifikation dieses Verfahrens besteht darin, den Prozeß mit Sulfatmutterlauge, festem Chlorkalium und Bittersalz durchzuführen. Man erzielt, wenn man die anschließende Umsetzung zu Kaliumsulfat mit einbezieht, Höchstgesamtausbeuten an K_2 und SO_4 und geringsten Umsetzungslaugenanfall. Übrigens ist die angedeutete „Konzentration" besonders für Hartsalzwerke geboten, während reine Carnallitwerke ihre aus der Sulfatfabrikation abfallenden Laugen viel leichter in ihrem Hauptbetrieb unterbringen können und deshalb freizügiger sind. Nach erfolgter Zersetzung hebt man das Rührwerk, läßt absitzen und zieht die klare Mutterlauge durch einen in geeigneter Höhe angebrachten Stutzen ab. Hierauf wird unter Wiedereinsenken des Rührwerks die als feines Krystallmehl niedergefallene Kalimagnesia zusammen mit der erheblichen Menge noch anhängender Mutterlauge durch einen Bodenstutzen abgezogen. Der Krystallbrei gelangt in Filtrierapparate. Während man früher feststehende oder kippbare Nutschen benutzte, ist an deren Stelle das Zellenfilter (S. 339) getreten, das die anhängende Mutterlauge mit Hilfe einer Wasserdecke hinwegnimmt.

Bei Mangel an Kieserit können auch die bei der Verarbeitung von Rohsalzen anfallenden Schlämme auf Kalimagnesia verarbeitet werden. Diese Schlämme, in heißem H_2O aufgelöst und durch Filterpressen geschickt, ergeben dann Laugen, die in 1 *l* etwa 20–65 *g* KCl, 200–220 *g* $MgSO_4$, 23–27 *g* $MgCl_2$ und 115–150 *g* $NaCl$ enthalten. Es ist selbstverständlich, daß die Verarbeitung solcher Laugen entsprechend weniger wirtschaftlich ist wegen ihres $MgCl_2$- und $NaCl$-Gehaltes.

Verwendung. Die Kalimagnesia wird heute ohne Ausnahme zu Kaliumsulfat verarbeitet. Die Handelskalimagnesia stellt man durch Mischen von Sulfat und calciniertem Kieserit her, weil die Kalimagnesia mit ihrem hohen Krystallwassergehalt viel Heizmaterial beim Trocknen verbraucht, auch sonst sich noch durch Anbacken des leicht schmelzbaren Salzes an der Trockenappatur Schwierigkeiten ergeben. Der K_2SO_4-Gehalt der Kalimagnesia soll minimal 48% betragen, der KCl-Gehalt $2^1/_2$% nicht überschreiten. Nicht unerhebliche Mengen dienen als Düngemittel, u. zw. vornehmlich für Pflanzen, die gegen Cl empfindlich sind (Tabak, Kartoffeln, Wein, Gemüse).

X. *Kaliumsulfat* war schon im 14. Jahrhundert bekannt als Erzeugnis aus den Rückständen der Scheidewasserbereitung. Später dargestellt aus H_2SO_4 und „Weinsteinsalz" (K_2CO_3). Kaliumsulfat ist wohl das erste näher bekannte Salz (GLAUBER, GLASER, BOYLE, TACHENIUS). Es findet sich vor in der Lava des Vesuvs und in den natürlichen Salzablagerungen als Glaserit ($K_3Na[SO_4]_2$), Schönit, Leonit, Polyhalit, Krugit (vgl. S. 350).

K_2SO_4 krystallisiert rhombisch mit hexagonalem Habitus und bildet keine Hydrate. *D* 2,67. *Schmelzp.* etwa 1050°, spezifische Wärme 0,196 13/45° (REGNAULT). Bildungswärme 345 *Cal.* (THOMSON). Lösungswärme nach PICKERING mit 400 *Mol.* H_2O

bei	4°	7°	10°	12°	15°	17°	20°
Cal.	−7,9	−7,6	−7,3	−7,1	−6,8	−6,65	−6,4

Löslichkeit in 100 *g* H_2O (MULDER):

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
K_2SO_4	8,5	9,7	10,9	12,3	14,0	15,8	17,8	19,8	21,8	23,9	26,2 *g*

Dichte der wässerigen Lösungen bei 15° (GERLACH):

1	2	3	4	5	6	7	8	9	9,92% K_2SO_4
0,82	1,64	2,45	3,28	4,11	4,95	5,79	6,64	7,49	8,31 (ges.) °S

Löslichkeit in 100 *g* Alkohol bei	10	20	30	40% igem Alkohol
	4,1	1,48	0,55	0,21 *g* K_2SO_4

Darstellung. Alle älteren Methoden, auch die Überführung von KCl vermittels H_2SO_4 in K_2SO_4 zum Zweck der Herstellung von Pottasche, sind seit etwa 3 Jahrzehnten für die Technik bedeutungslos geworden und werden nicht mehr ausgeübt. Zur Zeit werden die ansehnlichen Mengen K_2SO_4 ausschließlich industriell durch Wechselzersetzung von Kalimagnesia und Chlorkalium gewonnen. Die einfache Gleichung $K_2Mg(SO_4)_2 + 2\,KCl = 2\,K_2SO_4 + MgCl_2$ in wässeriger Lösung verläuft natürlich nicht glatt zu Ende, und es ist nur ein gewisser Teil des K_2SO_4 als solches

zu gewinnen. Nach D'ANS (a. a O.) ist die Wechselzersetzung um 35° herum am wirtschaftlichsten im Sinne folgender Gleichung:

$$34{,}8\,[K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \quad 6\,H_2O] + 50{,}2\,K_2Cl_2 + 791{,}2\,H_2O =$$
$$= [1000\,H_2O - 26{,}7\,K_2Cl_2 + 23{,}5\,MgCl_2 + 11{,}3\,MgSO_4]\ \text{(flussig)} + [58{,}3\,K_2SO_4]\ \text{(fest)}$$

Es sind also theoretisch 68,6% des eingebrachten K und 83,8% der eingebrachten SO_4 zu gewinnen. Aus 143 *dz* Kalimagnesia und 74 *dz* Chlorkalium, in 14 m^3 H_2O gelost, erhalt man nach der Gleichung 100 *dz* Kaliumsulfat und 20,6 m^3 Sulfatumsetzungslauge

Die Herstellung des Sulfates geschieht in Rührwerkskesseln, die mit einströmendem Dampf beheizt werden können. Die Kalimagnesia wird im warmen Wasser (etwa 50°) gelöst und darauf Chlorkalium möglichst hochprozentig unter ständigem Rühren zugegeben. Wie bei der Kalimagnesiabereitung ist auch hier das aus dem künstlichen Carnallit stammende Chlorkalium, weil hochprozentig und feinkörnig, besonders gut geeignet. Enthält das zur Sulfatbereitung verwendete KCl zuviel $NaCl$, so daß in die Umsetzungslauge davon mehr als 60 g/l gelangen, dann findet sich im Bodenkörper Glaserit $(K_2SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4$ vor. Stellt man nur 90er Kaliumsulfat her, so schadet eine geringe Glaseritmenge zwar nichts, 96er Ware erhält man aber nur, wenn zur Bildung dieses Doppelsalzes keine Möglichkeit vorhanden ist. Die Chlorkaliumzugabe wird kontrolliert durch Chlortitration der Umsetzungslösung an der Betriebsstelle. Zeigt das Titrationsergebnis das Ende der Umsetzung an, so verfährt man weiterhin genau so wie bei der Kalimagnesiafällung. Über die Weiterverwendung der Umsetzungslauge s. später. Das gedeckte und abgesaugte Sulfat bildet eine mehr oder weniger feinsandige feuchte, gelbliche Masse mit etwa 7—12% H_2O, die in üblicher Weise durch Trocknung entfernt werden. Das so gewonnene Sulfat läuft, nachdem es getrocknet, noch über ein feinmaschiges Sieb; die dabei anfallenden Knorpel, die meistens einen niedrigen Kaliumgehalt haben, werden zusammen mit Kieserit auf Kalimagnesia vermahlen. Zweckmäßig ist es, namentlich wenn es sich um Herstellung hochprozentiger Marken handelt, die Lösung der Kalimagnesia getrennt vorzunehmen, wobei, wie schon früher (S. 359) erwähnt, etwa $^1/_3$ des K_2SO_4 ausfällt, und die verbleibende heiße klare Mutterlauge in den Sulfatzersetzungskessel zu geben.

Die verschiedentlich vorgeschlagenen und auch praktisch angewendeten Methoden, wonach die einschlägigen Zersetzungen im Deckbetrieb ausgeführt werden, entsprechen nicht hohen wirtschaftlichen Ansprüchen, weil damit zwar eine Vereinfachung der Apparatur und der Arbeit erzielt wird, aber bei geringeren Ausbeuten mehr Mutterlaugen entstehen, deren Unterbringung im Betrieb bzw. deren Aufarbeitung Schwierigkeiten und Kosten macht.

Es sind verschiedentlich Versuche gemacht worden, K_2SO_4 ohne die Zwischenverbindung Kalimagnesiasulfat herzustellen. Wie KUBIERSCHKY gezeigt hat, gelingt das auch, aber nur unter Verwendung dünner Bittersalzlaugen von höchstens 150 g/l. Bei einer so niedrigen Konzentration wird das Schönitbildungsfeld ohne jede Schönitausscheidung durchschritten, und es kommt dann zur direkten K_2SO_4-Fällung. Infolge der größeren Laugenmengen, die hierbei anfallen, sind auch die Ausbeuten entsprechend geringer, doch hat man den Vorteil eines einfachen und billigen Verfahrens, und KÜPPER hat Vorschläge gemacht, dieses in Verbindung mit dem Carnallitlösen auf Endlauge nutzbar zu machen. Über weitere Verfahren, die von THOSELL in der WINTERSHALL A. G. ausgearbeitet und bei denen Soda als Nebenprodukt gewonnen wird, s. Natriumverbindungen.

Geliefert wird Kaliumsulfat in 2 Marken: min. 96% K_2SO_4 und max. 1% Cl bzw. min. 90% K_2SO_4 und $2^1/_2$% Cl. Verwendet wird es zum größten Teil als hochwertiges Kalidüngemittel, besonders für chlorempfindliche Pflanzen, in geringen Mengen zur Fabrikation von Pottasche, Kali- und Chrom-Alaun und Glas.

Verwertung der Sulfat- und Kalimagnesialaugen. Stets findet sich in der Kaliindustrie die Fabrikation der Sulfate angegliedert an die Carnallit- bzw. Hartsalzverarbeitung auf Chlorkalium. Je umfangreicher die Sulfatfabrikation ist, desto

wirtschaftlicher wird sie arbeiten; umsomehr aber ist auch darauf zu halten, daß möglichst wenig Mutterlaugen entstehen, die indessen bei sorgsamer Führung des Betriebs in der Hauptverarbeitung des Rohsalzes selbst mit Nutzen untergebracht werden können. Die noch warmen Umsetzungslaugen von Kalimagnesia- bzw. Kaliumsulfat-Fällungen kühlt man in Kühlkästen, wobei neben KCl Sulfate auskrystallisieren. Diese Ausscheidungen werden im Sulfatprozeß mit verarbeitet.

Die erkaltete Sulfatlauge, die bis zu 100 *g* $MgCl_2$ in 1 *l* enthält, ebenso wie die Kalimagnesiamutterlauge, die bis zu 220 *g* $MgCl_2$ in 1 *l* enthalten kann, sind beide vorzüglich geeignet zur Zersetzung von künstlichem Carnallit auf kaltem Wege. Die Laugen werden dabei jeweils mit einer so großen Menge künstlichen Carnallits verrührt, daß eine Mutterlauge mit annähernd 300 *g* $MgCl_2$ in 1 *l* entsteht, während gleichzeitig ein feinkörniges KCl, gemischt mit etwas $MgSO_4$ und wenig $NaCl$, ausfällt (s. Carnallitverarbeitung). Auf den Filtrierapparaten wird die anhängende Mutterlauge durch aufgespritztes Wasser verdrängt. Das so gewonnene „Lösesalz“ ist wegen seiner feinkrystallinischen Beschaffenheit, wie schon erwähnt, vorzüglich geeignet zur Herstellung von Kalimagnesia (s. d) und Sulfat. Die Mutterlaugen werden zusammen mit denen von der Carnallitverarbeitung verdampft (s. S. 343) oder zum Lösen auf Endlauge verwendet (s. o.).

Soweit die Sulfatlaugen im vorstehend angedeuteten Sinne nicht unterzubringen sind, können sie mit Vorteil zum Vordecken von rohem KCl verwendet werden, da sie eine große Aufnahmefähigkeit für $NaCl$ haben und dabei gleichzeitig einen Teil ihres eigenen KCl fallen lassen. Da das mit Sulfatlauge behandelte KCl meist sulfathaltig ist, findet es zweckmäßig Verwendung in der Sulfatfabrikation selbst. Mit Vorteil kann auch Sulfatlauge durch Verrühren mit festem Bittersalz und Chlorkalium zur Herstellung von Kalimagnesia verwendet werden (s. o.).

Bei Hartsalzverarbeitung werden alle Sulfatlaugen planmäßig zum Decken von Rohchlorkalium verwendet, während die Kalimagnesiamutterlaugen in die Löselaugen gehen. Falls da die Laugen nicht restlos unterzubringen sein sollten, ist eine Verdampfung der Kalimagnesiamutterlaugen anzugliedern, bei der erst Anschüsse von bittersalzhaltigem KCl und schließlich künstlicher Carnallit erhalten werden, die, wie früher angedeutet, in der Kalimagnesia- und Sulfatfabrikation Aufnahme finden.

T h e o r e t i s c h e s. Um den Reaktionsvorgang bei der Bildung von Kalimagnesia bzw. Kaliumsulfat zu veranschaulichen, kann man mit Vorteil die Dreiecksdarstellung nach GIBBS heranziehen, zumal beim Fehlen von $NaCl$ diese Darstellung eindeutig die Zusammensetzung der Salzgemische wiedergibt, wenn auch ohne Rücksicht auf den jeweils vorhandenen Wassergehalt.

In dem Dreieck ABC (Abb 121) befinden sich in den Ecken die Ionen Mg, K_2 und SO_4. Auf den Seiten AC und CB kann man alsdann jeweils in der Mitte die Punkte für $MgSO_4$ und K_2SO_4, im Innern des Dreiecks sämtliche Mischungen der 3 Ionen zum Ausdruck bringen. Zum Beispiel entspricht das Mischungsverhältnis für den Punkt M · der Vertikalen a für Mg, b für K_2 und c für SO_4. Die Summe der Größen a, b und c entspricht stets der ganzen Höhe des Dreiecks und wird mit 100 in Rechnung gestellt.

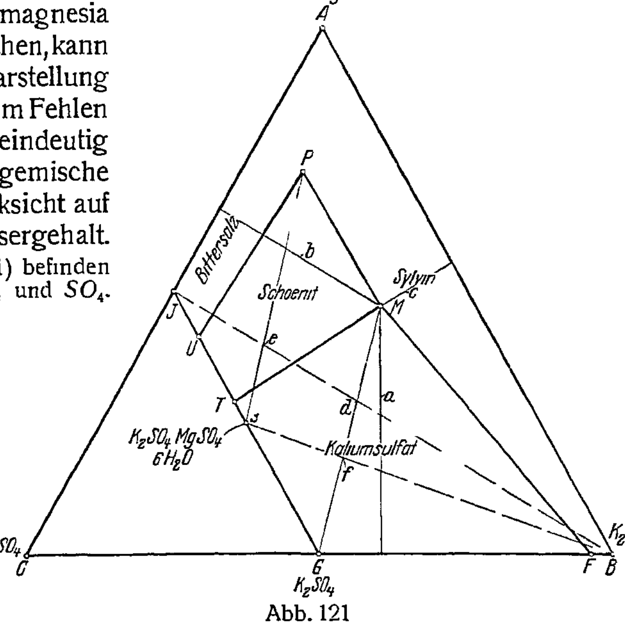


Abb. 121
Diagramm für Kalimagnesia und Kaliumsulfat nach GIBBS

Über den Wassergehalt sagt das Diagramm nichts aus, und der Punkt G entspricht sowohl festem

K_2SO_4 wie auch irgendwelcher Lösung bis zur Sattigung. Der Punkt F entspricht einer gesättigten Lösung neben den Bodenkörpern K_2SO_4 und KCl. Die im Innern des Dreiecks liegenden Punkte M, T u. s. w. entsprechen gesättigten Lösungen neben 3 Bodenkörpern, die Verbindungslinien gesättigten Lösungen neben 2 Bodenkörpern. Durch die Grenzlinien wird, wie ersichtlich, das Existenzgebiet der einzelnen Salze umrissen.

Die für die Beurteitung der vorstehenden Fragen wichtigen Punkte U, T, M und P entsprechen folgenden Zusammensetzungen:

$$
\begin{array}{llll}
U = 4{,}3\,K_2 & 45{,}7\,Mg & 50\;SO_4 & +(793\,H_2O) \\
T = 21\;K_2 & 29\;Mg & 50\;SO_4 & +(1320\,H_2O) \\
M = 36{,}8\,K_2 & 47{,}1\,Mg & 16{,}1\,SO_4 & (+\,67{,}8\,Cl_2 + 1475\,H_2O) \\
P = 9{,}4\,K_2 & 73{,}9\,Mg & 16{,}7\,SO_4 & (+\,66{,}6\,Cl_2 + 1040\,H_2O)
\end{array}
$$

Aufgabe 1. Darstellung von K_2SO_4 aus $MgSO_4$ und K_2Cl_2.

Alle Mischungen von $MgSO_4$ und K_2Cl_2 liegen in der Verbindungslinie von JB. Eine Mischung, die mit geeigneter Wassermenge in K_2SO_4 einerseits und eine Lösung M andererseits zerfällt, liegt beim Schnittpunkt d der Linie JB und GM. Aus der Zusammensetzung beim Punkte B läßt sich die Auflösung des Systems nach folgender Formel berechnen:

$$41{,}6\,K_2(Cl_2) + 29{,}2\,SO_4 = x\,K_2(SO_4) + y\,(36{,}8\,K_2 + 16{,}1\,SO_4).$$

$x = 19{,}4$; $y = 0{,}6$, d. h. auf 100 $Mol.\ K_2SO_4$ werden 214 $Mol.\ K_2Cl_2$ und 300 $Mol.\ MgSO_4$ verbraucht.

Aufgabe 2. Darstellung von Schönit verläuft analog wie vorher vom Schnittpunkt e aus nach der Gleichung:

$$20{,}2\,K_2 + 39{,}9\,SO_4 = 17{,}4\,K_2Mg(SO_4)_2 + 0{,}303\,(9{,}4\,K_2 + 16{,}7\,SO_4).$$

Ausbeute an Schönit vom eingebrachten K_2 86%, an SO_4 87%.

Aufgabe 3. Darstellung von Kaliumsulfat aus Kalimagnesia und Chlorkalium.

Sämtliche Mischungen von Kalimagnesia und Chlorkalium liegen auf der Linie 3 B. Der Schnittpunkt mit der Linie GM zeigt die Mischung an, von der zur Darstellung von K_2SO_4 auszugehen ist. Die Gleichung lautet dann wie folgt:

$$18{,}4\,(K_2SO_4\ MgSO_4) + 26{,}4\,K_2Cl_2 = 30{,}5\,K_2SO_4 + 0{,}392\ (36{,}7\,K_2 + 47\,Mg + 16{,}3\,SO_4).$$

Ausbeute an SO_4 : 83%; an K_2 : 68%.

Um auch die Wassergehalte der in dem Diagramm verzeichneten Lösungen graphisch zu veranschaulichen, hat man räumliche Modelle konstruiert, bestehend aus einem Prisma, dessen Grundfläche dem Diagrammdreieck entspricht. Sodann werden die Wassergehalte der einzelnen Lösungen nach der Höhe zu eingetragen und die betreffenden Punkte sinngemaß miteinander verbunden (vgl. auch S. 319).

Einfacher und dabei vollständiger lassen sich die Verhältnisse auf Grund der VAN'T HOFF'schen Gleichungen berechnen. Der Ansatz für den letzten Fall lautet dann wie folgt:

$$32\,(K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6\,H_2O) + 46\,K_2Cl_2 + 808\,H_2O = 53\,K_2SO_4 + [1000\,H_2O + 25\,K_2Cl_2 + 11\,MgSO_4 + 21\,MgCl_2],$$

wobei man auch sofort über die zur Reaktion notwendigen Wassermengen unterrichtet ist.

Alle vorstehenden Berechnungen stellen ideale Fälle dar, die zwar erstrebenswert, aber in der Praxis nie ganz erreichbar sind, weil einerseits die Systeme nicht vollkommen natronfrei sind und andererseits die absoluten Gleichgewichte niemals ganz erreicht werden können.

XI. *Kalidüngesalze.* Schon in den Anfängen der Kaliindustrie spielten neben den Rohsalzen kalihaltige Abfall-, Zwischen- und Mischerzeugnisse aus der Rohsalzverarbeitung als Düngemittel eine gewisse Rolle, bis dann der Kainit immer mehr die Führung als Kalidüngemittel an sich riß und daneben die „Abfallsalze" mit etwa 3,7% K_2O bis zu *konz.* Kalidünger mit 26% K_2O nur eine untergeordnete Rolle spielten. Der einseitigen Bevorzugung des Kainits als Düngemittel begegnete, nachdem schon das Hartsalz sich ebenbürtig an seine Seite gesetzt hatte, von Aschersleben ausgehend die Einführung einer einheitlichen, fabrikatorisch hergestellten Düngesalzmarke, des 40er „Kalidüngers". Inzwischen sind diesem noch weitere Marken gefolgt. Eigentlich werden alle der engeren Kaliindustrie entstammenden kalihaltigen Erzeugnisse als Düngemittel verwendet; aber im Laufe der Zeiten hat sich für den Begriff „Kalidüngesalze" eine ganz bestimmte Gruppe herausgebildet, zu der die in Gruppe III des Reichskaligesetzes zusammengefaßten 3 Marken mit 20—22, 30—32, 40—42% K_2O-Gehalt und der nur für den Absatz nach Skandinavien in Betracht kommende 38er „Kalidünger" gehören. Abgesehen von letzterem, der auf Wunsch der Abnehmer möglichst aus calcinierten Fabrikaten bestehen soll und mit min. 38% K_2O hergestellt, aber mit garantiert 37% weiter verkauft wird, ist der Ursprung der genannten Düngesalze bei den verschiedenen Werken großem Wechsel ausgesetzt. Soweit das betreffende Kalibergwerk über hochhältige Rohsalze verfügt, wird in erster Reihe der Bedarf an Düngesalzen daraus gedeckt;

soweit die K_2O-Gehalte der Rohsalze nicht zureichen, wird mit KCl nachgeholfen. Stehen im Schacht nur niedrigprozentige Salze an, so dienen sie lediglich dazu, hochprozentiges KCl auf den Gehalt der genannten Düngesalze zurückzumischen. Außerdem finden in den Düngesalzen alle mit nennenswertem Kaligehalt behafteten Schlämme, Rückstände, Bühnensalze u. dgl. willkommene Unterkunft, nachdem sie durch Calcinieren in mahlfähigen Zustand gebracht worden sind.

Gelegentlich wird auch gleich die Rohsalzverarbeitung auf die Erzeugung von Düngesalz eingestellt; z. B. wird Hartsalz verlöst und die Lösung ungeklärt gekühlt; das schlammhaltige Krystallgut wird ohne weiteres getrocknet und gibt dann etwa 40—42 %iges Salz. Planmäßig eingestellt auf die direkte Herstellung dieser Handelsmarken sind die Carnallitrohsalz verarbeitenden Werke, welche das durch Heiß- und Kaltzersetzen anfallende Rohchlorkalium samt den mitgeschlämmten Verunreinigungen auf Kalidüngesalz trocknen.

Alle Kalidüngesalze sind zu trocknen, zu mahlen und möglichst gleichmäßig zu mischen, wozu besondere mechanische Einrichtungen, Mischschnecken, Mischtrommeln u. dgl. in Gebrauch sind.

XII. *Kaliumcarbonat* (Pottasche) ist sicher das Salz, das den Menschen wegen seiner reinigenden Eigenschaften schon lange vor Eintritt irgendwelcher höheren Kultur in den Auszügen aus Holzasche bekannt wurde. Im gleichen Sinne wußten auch die alten Ägypter, Israeliten, Griechen und Römer die Pottasche zu schätzen. Schon ARISTOTELES gibt Anweisungen über ihre Herstellung. Die Römer bereits wußten Seife aus Pottasche zu gewinnen. Reinere Pottasche stellten später die Alchimisten LIBAVIUS und GLAUBER, gestützt auf jene von den Alten überkommenen Kenntnisse, aus Weinstein und Salpeter her, durch Glühen, Schmelzen, Verbrennen und Verpuffen mit Kohle. Im 18. Jahrhundert wurde Pottasche „vegetabilisches Alkali" genannt, und bald darauf kam der Name „Pottasche" in Gebrauch, weil das aus Holzasche gewonnene Erzeugnis in Töpfen bereitet und aufbewahrt wurde. LAVOISIERS Arbeiten lehrten Ende des 18. Jahrhunderts die Pottasche als kohlensaures Alkali erkennen.

Vorkommen. K_2CO_3 ist weit verbreitet als wesentlicher Bestandteil fast aller Pflanzenaschen; auch tierische Exsudate, wie z. B. der Wollschweiß der Schafe, enthalten namhafte Mengen Kali, die als Pottasche gewinnbar sind.

Eigenschaften. K_2CO_3, weiße, körnige bis dichte Masse, von alkalischem, etwas ätzendem Geschmack. *D* 2,29, *Schmelzp.* 880°, spezifische Wärme (REGNAULT) 0,216 bei 23/99°. Bildet mehrere Hydrate, von denen das wichtigste 1,5 H_2O enthält; *D* 2,043; glasglänzende monokline Krystalle. $K_2CO_3 + 400\ H_2O = 6{,}5$ *Cal.* (THOMSEN).

Löslichkeit in H_2O (MULDER):

Temperatur	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°	135°
K_2CO_3 . .	52,2	52,9	53,3	53,9	54,8	55,9	57,1	58,3	59,6	60,9	62,5	64,4	66,2	67,2%

Löslichkeit in absolutem Alkohol = 0. *Spez. Gew.* der wässerigen Lösung 15° (GERLACH):

K_2CO_3	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	52%
Grad S	4,6	9,3	14,2	19,3	24,6	30,1	35,9	41,9	48,0	54,4	57,0

Kp der wässerigen Lösungen (GERLACH):

Temperatur	101°	102°	103°	104°	105°	110°	115°	120°	125°	130°	133°	133,5°
$\frac{g\ K_2CO_3}{100 g\ H_2O}$	11,5	22,5	32	40	47,5	78,5	103,5	127,5	152,5	181,5	199,5	202,5

Darstellung. Großtechnische Bedeutung haben nur erlangt die Verfahren nach LEBLANC, Neustaßfurt und die Kaliumchloridelektrolyse.

LEBLANC-Verfahren. Nach Angaben von LEBLANC selbst sollen 100 Tl. K_2SO_4, 81,5 Kreide und 40,8 Kohle zusammengeschmolzen werden.

$K_2SO_4 + 2\ C = K_2S + 2\ CO_2$. — $K_2S + CaCO_3 = K_2CO_3 + CaS$. — $CaCO_3 + C = CaO + 2\ CO$

Gewöhnlich wird nur so weit geheizt, bis die letzte Reaktion eben einsetzt, was sich dadurch bemerkbar macht, daß aus der Schmelze entflammbare Gasblasen entweichen.

Das notwendige K_2SO_4 wurde früher aus KCl mit H_2SO_4 hergestellt. Später sind große Mengen salinisches K_2SO_4 nach LEBLANC auf Pottasche verarbeitet worden. Statt Kreide kann auch Marmor oder Muschelkalk verwendet werden, möglichst arm an MgO und SiO_2. Als Kohle wird fette, backende vorgezogen, möglichst arm an Asche, insbesondere auch an S und SiO_2. Mahlung der einzelnen Bestandteile etwa in dem von LEBLANC angegebenen Verhältnis bis zu Erbsengröße

Die Schmelzung erfolgt entweder in handbedienten Flammofen oder in mechanisch rotierenden Telleröfen (MACTEAR). Die fertige Schmelze enthält bis zu 46% K_2CO_3 (einschließlich etwas K_2O), 0,4–1,5% K_2SO_4 und 0,3–1,0% K_2S; sie wird in sog. SHANKschen Kasten systematisch mit Wasser ausgelaugt. Die meist flaschengrüne Rohlauge mit 20–21° S wird mit Kalkofengasen oder auch Feuergasen (möglichst arm an SO_2) „carbonisiert", um das K_2S zu zerstören, KOH zu neutralisieren und das Eisen auszufällen. Die dann helle Lauge wird eingedampft, wobei die Hauptmenge des vorhandenen Sulfats ausfällt. Die bis 56° S vorverdampfte Lauge wird im Flammenherdofen vollkommen entwässert.

Zur Zeit dürfte die Pottaschefabrikation nach LEBLANC, die noch bis Ende des vorigen Jahrhunderts geblüht hat, ziemlich verschwunden sein. Ein Hauptnachteil dieses Verfahrens ist der hohe Kohlenverbrauch.

Das Neustaßfurter Verfahren beruht darauf, daß KCl, in Lösung mit $MgCO_3$ und CO_2 behandelt, wie folgt in Reaktion tritt, wobei schwerlösliches Kaliummagnesiumbicarbonat ausfällt:

$$3\,(MgCO_3 \cdot 3\,H_2O) + 2\,KCl + CO_2 = 2\,(MgCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4\,H_2O) + MgCl_2.$$
$$2\,MgCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4\,H_2O = 2\,MgCO_3 + K_2CO_3 + 9\,H_2O + CO_2.$$

Die gebildete Doppelverbindung wird mit heißem Wasser zerlegt in eine Pottaschelösung und Magnesiumcarbonat.

Kalt gesättigte Lösung von hochprozentigem KCl wird mit $MgCO_3$-Trihydrat (etwa 300 kg in 1 m^3) zu einem Brei verrührt und mit Kalkofengasen (30–35% CO_2) gesättigt. Das gut krystallinische Doppelsalz wird auf Nutschen gebracht und mit H_2O bis auf 0,1–0,2% Cl abgespritzt. Die Mutterlauge, etwa 1 m^3 auf je 100 kg K_2CO_3, die also etwa 70–80 g $MgCl_2$ in 1 l und KCl neben etwas $MgCO_3$ enthält, wird zweckmäßig zum Decken von Roh-KCl verwendet. Soll sie eingedampft werden, um unmittelbar KCl zu gewinnen, so wird sie nach *D. R. P.* 57721 bei 50–70° durch Einblasen von Luft von dem aufgelösten $MgCO_3$ befreit, um Inkrustationen der Verdampfapparate damit zu vermeiden. Man kann auch das $MgCl_2$ der Mutterlauge (auf 3 *Mol.* $MgCO_3$ entsteht 1 *Mol.* $MgCl_2$) durch Behandlung mit Ätzkalk, dann nachfolgend mit CO_2, wieder umsetzen, um dann, wie oben angegeben, aus der Lauge das gesamte $MgCO_3$ abzuscheiden.

Das Kalium-Magnesium-Doppelcarbonat wird nach dreierlei Methoden zersetzt:

Nach *D. R. P.* 50786 wird das Salz in Druckgefäßen mit H_2O auf 115–140° erhitzt. Hierbei entsteht eine ziemlich starke Lösung von K_2CO_3 (200 g in 1 l); $MgCO_3$ fällt wasserfrei aus, CO_2 entweicht:

$$2\,(MgCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4\,H_2O) = 2\,MgCO_3 + K_2CO_3 + 9\,H_2O + CO_2.$$

Dieses $MgCO_3$ ist nicht mehr reaktionsfähig und muß deshalb abgestoßen werden; das CO_2 findet natürlich wieder Verwendung. Nach *D. R. P.* 143 409 wird die vorstehend angedeutete Reaktion bei niedrigerer Temperatur von nicht über 80° vorgenommen. Die erhaltenen Pottaschelösungen fallen dabei zwar etwas dünner aus, aber das $MgCO_3$ (Trihydrat) kann ohne weiteres zur Hauptumsetzung wieder verwendet werden. Nach *D. R. P.* 172 313 endlich wird das Doppelcarbonat bei etwa 40° mit $Mg(OH)_2$ oder auch MgO in Wasser verrührt:

$$2\,(MgCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4\,H_2O) + MgO = 3\,(MgCO_3 \cdot 3\,H_2O) + K_2CO_3.$$

Selbst scharf gebranntes MgO, z. B. aus der Zersetzung von $MgCl_2$ zu HCl und MgO (S. 357), tritt hierbei leicht in Reaktion. Das gebildete $MgCO_3$-Trihydrat dient ohne weiteres wieder für die Hauptzersetzung.

Die Pottaschelösungen mit 130–200 g K_2CO_3 in 1 l werden in Vakuumapparaten üblicher Konstruktion bis auf etwa 50% K_2CO_3 vorverdampft und weiter in offenen Gefäßen eingedickt. $K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}\,H_2O$ fällt in Krystallen aus, die, abgeschleudert und leicht nachgetrocknet, entweder als solches mit 83% K_2CO_3 oder in THELEN-Pfannen, wie man sie in der Sodafabrikation verwendet, calciniert als wasserfreie Ware mit 99% verkauft werden. Verpackung in hölzernen Fässern zu 50–500 kg Inhalt. Die Erzeugnisse zeichnen sich durch hohe Reinheit aus, insbesondere durch Abwesenheit von Na, da letzteres unter den angegebenen Bedingungen mit $MgCO_3$ keine Doppelsalze bildet.

Elektrolyse. Zur Gewinnung von K_2CO_3 aus elektrolytisch zersetztem KCl wird entweder zuerst möglichst reine KOH-Lauge (s. Bd. **III**, 243) hergestellt, die mit CO_2-Gasen (Kalk- oder Koksgase) carbonisiert und dann auf Pottasche in üblicher Weise versotten wird, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Lauge immer noch KCl enthält, das sich beim Eindampfen zuerst abscheidet. Nach Lage der Löslichkeitsverhältnisse ist es nicht möglich, auf diesen Wegen Pottasche zu gewinnen, die weniger als $1-1^1/_2\%$ KCl enthält.

Über die Gewinnung von Pottasche aus Kalkstickstoff s. Bd. **III**, 27.

Andere rein chemische Verfahren, wie Umsetzung von $BaCO_3$ mit K_2SO_4 und Wasser, über Kaliumchromat, aus Feldspat u. s. w., haben keine praktische Bedeutung erlangt. Über die diesbezüglichen *D. R. P.* vgl. *Bräuer-D'Ans* I, 2758 ff.

Über die Herstellung von Pottasche aus Holzasche, Schlempekohle und Wollschweiß s. S. 373, aus Leucit Bd. **I**, 292.

Verwendung findet die Pottasche in der Seifen- und Glasfabrikation (besonders für hochwertige Gläser), in der Farbenindustrie, Bleicherei und Wollwäscherei, bei der Herstellung von Kaliumbromid und -jodid, Kaliumcyanid aus Blutlaugensalzen, zum Entölen von Kakao sowie als wasserentziehendes Mittel. Die Ausfuhr betrug 1913: 13 500 und 1926: 14 200 *t*.

XIII. *Kaliumhydroxyd* (Ätzkali). KOH wurde zuerst für das Oxyd des K gehalten, bis DARCET 1808 zeigte, daß selbst die geglühten Ätzalkalien „wahrscheinlich" Wasser enthalten. Die Auffassung, daß Ätzkali ein Hydrat des K_2O sei, ist schließlich der jetzt geltenden gewichen, wonach Ätzkali als Hydroxyd KOH anzusprechen ist. KOH ist rein ein harter, weißer, spröder Körper, mit strahligem Gefüge, der bei Rotglut zu einer wasserhellen öligen Flüssigkeit schmilzt. D 2,044. Bildet mit H_2O mehrere Hydrate (1, 2, 4 H_2O).

Lösungswärme $KOH + 200\,H_2O = 12{,}5\,Cal.$ Löslichkeit in H_2O (PICKERING):

Temperatur	22,5°	33°	49°	88,5°	110°	135°	139°	143°
KOH . .	53,4	57	58,5	62,5	66,4	70,2	71,8	75,7 %

Dichte der Lösungen bei 15° (LUNGE):

KOH . .	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	57,5 %
$D =$ °S . .	4,1	8,2	12,7	17,6	23,0	28,8	34,6	41,1	47,6	53,8	60,3	63,4

Löslichkeit von KCl in KOH-Lösung bei 20° (WINKLER); 1 *l* Wasser enthält:

KOH	10	40	80	160	320	480	640	750	850 *g*
KCl	293	265	226	171	96	44	17	13	9 „
$D =$ °S	18,5	19,2	20,5	22,5	30,5	38,5	47,0	52	58

Kp der wässerigen Lösungen:

Temperatur .	105°	110°	120°	130°	150°	180°	220°	250°	300°	340°	500°
KOH	17,0	25,7	36,5	43,5	51,2	60,5	68,8	74,2	81,7	86,2	100 % (extrapoliert)

Darstellung. Ätzkali kann in genau gleicher Weise aus Pottasche mit Ätzkalk dargestellt werden wie Ätznatron aus Soda (s. Natriumverbindungen). Die bei weitem größte Menge wird heute durch Elektrolyse von KCl gewonnen.

Nach[1] der Theorie müßte man erwarten, daß die Elektrolyse von KCl-Lösungen leichter und mit besseren Stromausbeuten durchführbar sein müßte als die Kochsalzelektrolyse (s Bd. **III**, 241), weil das $K^{\cdot}$-Ion eine größere Beweglichkeit besitzt als das $Na^{\cdot}$-Ion, deshalb einen größeren Stromanteil übernimmt, den Stromanteil der auf OH'-Ionen entfallt, also verringert und deren Rückdiffusion zur Anode dadurch verlangsamt.

Im praktischen Betriebe hat man aber überraschenderweise die Erfahrung gemacht, daß viele Zellenkonstruktionen, welche bei der Kochsalzelektrolyse gut arbeiten, bei der Chlorkaliumelektrolyse versagen oder wenigstens schlechtere Resultate liefern, während andere wieder, der Erwartung entsprechend, günstiger arbeiten (z. B. die GRIESHEIM-ELEKTRON-Zelle), noch andere wieder ungefähr gleich gute Resultate geben (z. B. die CASTNER-KELLNER-Zelle). Diese noch nicht restlos aufgeklärte Eigentümlichkeit mag ihre Erklärung zum Teil in den Konzentrationsverhältnissen finden, welche bei der Elektrolyse eingehalten werden. Bei der *Griesheim*-Zelle wird bekanntlich die Lösung in den Anodenzellen ständig mit festem KCl nachgesättigt, und dies ist für den Verlauf der Elektrolyse (welche mit *Griesheim*-Zellen etwa 6%ige Kalilaugen mit 88% Stromausbeute liefert) sehr vorteilhaft. Auch mit SIEMENS-BILLITER-Zellen kann man 18–20%ige KOH-Lösungen mit 96% Stromausbeute, also mit etwas besseren Resultaten erhalten, als man sie bei der Kochsalzelektrolyse vorfindet, wenn man mit

[1] Bearbeitet von J. BILLITER.

konz. heißer Losung speist (etwa mit 60° heißer Losung, die bei 40° an KCl gesattigt ist). Gut verwendbar ist auch die Außiger Glockenzelle fur die Chlorkaliumelektrolyse; hingegen sind überraschenderweise die mit vertikalen Filterdiaphragmen ausgerusteten Zellen fur die KCl-Elektrolyse nicht gut geeignet; sie liefern relativ schlechte Ausbeuten in kurzeren Betriebsperioden, weil Diaphragmen und Graphitanoden schneller angegriffen werden und ofter auszutauschen sind.

Die zur Verarbeitung kommenden elektrolysierten Laugen enthalten je nach Art des angewendeten Systems wechselnde Mengen KOH neben unzersetztem KCl und wenig K_2CO_3 und $KClO$. Auf die Art der Verarbeitung ist die Zusammensetzung grundsätzlich ohne Einfluß; gute Laugen dürften etwa 100–130 *g* KOH neben 70–100 *g* KCl enthalten. Die Laugen werden in guß- oder flußeisernen Vakuumapparaten, die bei entsprechend hoher Dampfspannung im double arbeiten können, auf 50° *Bé* (53° S) verdampft. Hierbei fällt KCl fast quantitativ aus; entweder wird es in untergebauten Salzfängern gesammelt oder zusammen mit der versottenen Lauge abgelassen; in jedem Fall aber wird das KCl über gut wirksame Nutschen mit doppeltem Siebboden von gelochtem Eisenblech und ebensolchem Drahtgewebe geleitet. Das abgenutschte Salz geht aufgelöst wieder in die Bäder zur Elektrolyse. Die heiße Lauge läßt beim Abkühlen noch etwas KCl fallen.

Der größte Teil des gewonnenen KOH wird als 50grädige Lauge in Blechtrommeln oder wohl auch in Kesselwagen versendet. Ihre Zusammensetzung ist etwa die folgende: 48% KOH, 0,4% $NaOH$, 1,2% K_2CO_3, 0,7% KCl neben geringen Mengen Chlorat und Spuren Eisen. Geschmolzenes Ätzkali wird aus den Laugen genau wie Ätznatron (s. Natriumverbindungen), früher in gußeisernen, heute wohl ausschließlich in Schmelzkesseln aus Nickel hergestellt, welche zweckmäßig kathodisch polarisiert sind. Die letzten Reste von H_2O entweichen hier nicht so leicht wie bei Ätznatron, und die Kessel sind auch einem größeren Verschleiß unterworfen. Zusammensetzung des geschmolzenen Ätzkalis, das mit Schöpfkellen in Blechtrommeln eingelöffelt wird, in denen es erstarrt:

88–90% KOH, 3,5–4% K_2CO_3, 1–1,3% KCl, Rest H_2O und Unreinigkeiten.

Eine Sonderstellung nehmen die beiden mit Quecksilberkathoden arbeitenden Verfahren ein, bei denen die Kalilauge unmittelbar sehr rein und stark gewonnen wird. Die bis zu 32° S starke Lauge wird entweder eingedampft ohne Abscheidung irgendwelcher Salze oder auch ohne weiteres als solche an die Verbraucher abgegeben.

Verwendung. Hauptanwendung zur Fabrikation von Seife, insbesondere Schmier- und feinen Toiletteseifen, für Alkalischmelzen; große Mengen dienen zur Herstellung von Pottasche, als Ätzmittel in der Chirurgie, zur Absorption von CO_2 in der Analyse.

XIV. *Kaliumnitrat*, KNO_3. Schon frühzeitig sind sicherlich die salpetrigen Ausblühungen an Wänden, an Viehställen u. s. w. aufgefallen. Bekannt ist indessen nicht, inwieweit die Griechen und Römer den Salpeter kannten. Als „sal petrae" wird das Salz zuerst von GEBER im 8. Jahrhundert erwähnt; bei den späteren Alchimisten findet sich der Name „sal niter". Die erste eingehende Beschreibung der Gewinnung von Salpeter gibt in der ersten Halfte des 16. Jahrhunderts der Alchimist AGRICOLA. Durch Jahrhunderte hindurch wurde nach dem dort angegebenen Verfahren in sog. Salpeterplantagen der Salpeterbedarf gedeckt. Allerlei tierische Abfälle werden, gemischt mit Mergel, Bauschutt, Holzasche u. dgl., zu Beeten geformt und mit Mistjauche oder Urin feucht gehalten. Von Zeit zu Zeit wird die äußere Schicht abgekratzt und mit Wasser ausgelaugt. Die Lauge, die außer KNO_3 auch die Nitrate von Calcium und Magnesium enthält, wird unter Zugabe weiterer Holzasche auf KNO_3 verarbeitet. In ähnlicher Weise dürfte in Ostindien in der Nähe von Wohnungen die Salpetererde entstehen, aus der von alters her bis heute noch Salpeter gewonnen wird. Auch die an Salpeter angereicherten Ablagerungen in Bengalen, Persien und anderswo verdanken ihre Enstehung sicher dem gleichen Ursprung. Die Bengal-Salpeter-Ausfuhr aus Britisch-Indien beträgt jährlich 10 000 bis

27 000 *t.* Auch in Südafrika (Rhodesia) findet man Kalisalpeter. Aus den Mutterlaugen der chilenischen Natronsalpetervorkommen scheidet man neuerdings das Kali ab, was man früher vernachlässigte. Zu den natürlichen Vorkommen ist zu bemerken, daß manche Pflanzen, insbesondere die Amaranthusarten, namhafte Mengen Salpeter enthalten.

KNO_3 ist dimorph, gewöhnlich rhombische Prismen, aus sauren Lösungen Rhomboeder. Schmeckt bitterlich kühlend. *D* 2,09. *Schmelzp.* 339°. Bei stärkerer Hitze Umwandlung in KNO_2. Lösungswärme erheblich: $KNO_3 + 200\,H_2O = -8,5$ *Cal.* (THOMSEN). *Kp* der gesättigten Lösung bei 77,2% $KNO_3 = 115°$.

Löslichkeit in H_2O:

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	114°
KNO_3 .	11,6	17,7	24,0	31,5	39,1	46,2	52,5	58,0	62,8	67,1	71,1	75,7%

Dichte der Lösungen in H_2O bei 15° (GERLACH):

KNO_3	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	21%
$D = {}^0S$	1,3	2,6	3,9	5,2	6,5	7,9	9,3	10,7	12,2	13,6	14,4

Darstellung. Die bereits oben erwähnten Gewinnungsweisen überragt heute an Bedeutung bei weitem die Umsetzung von Natriumnitrat mit Kaliumchlorid zu Kaliumnitrat und Natriumchlorid („Konversionssalpeter". „Konvertsalpeter")[1]. Das letztere Salzpaar kann bei allen in Betracht kommenden Temperaturen als stabil betrachtet werden. Bei Gegenwart beider Salze steigt die Löslichkeit des KNO_3 mit der Temperatur stark an, während die des *NaCl* annähernd gleich bleibt; z. B. lösen bei:

20°	1000 H_2O	74 *Mol.* KNO_3	und	104 *Mol. NaCl*
100°	1000 „	438 „ „	„	104 „ „

Theoretisch wäre es nach diesen Zahlen möglich, die Umsetzung ohne jede Verdampfarbeit zu bewirken, mit der Maßgabe, daß in der Hitze jeweils das *NaCl* fest abgeschieden und das KNO_3 durch Abkühlung der heißen Mutterlauge gewonnen wird. Die Anforderungen an die Reinheit des zu gewinnenden KNO_3 und die Vermeidung von Salpeterverlusten in dem abgehenden *NaCl* machen indessen reichliche Auswaschungen notwendig, wobei nicht unerhebliche Laugenmengen entstehen, die verdampft werden müssen.

Die Rohsalpetermutterlaugen zusammen mit den erwähnten Waschlaugen werden in runden offenen oder abgedeckten Pfannen von etwa 2,5 *m* Durchmesser und 2 *m* Höhe, die mit Rührwerk und kupfernen Heizschlangen ausgerüstet sind, auf etwa 53° S eingedampft, worauf in denselben Kessel äquivalente Mengen Chilesalpeter ($NaNO_3$) und *KCl*, meist 80er, eingetragen werden, bis die Dichte der Lösung auf 63° S gestiegen ist. Bei großem Betriebsumfang wird zweckmäßig eine besondere Vakuumverdampfanlage (vgl. S. 344) vorgeschaltet, so daß die vorerwähnten Rührwerkskessel lediglich zur Umsetzung dienen. Nach vollendeter Umsetzung wird der Kesselinhalt über feste oder drehbare Nutschen abgelassen. Die abfließende heiße Salpeterlauge wird in mit Rührwerk versehenen Krystallisiergefäßen abgekühlt, weil das so niederfallende feine Salz weniger Mutterlauge einschließt. Das auf den Nutschen verbleibende *NaCl* wird nacheinander mit heißer unverdampfter Salpetermutterlauge, mit letzten Waschlaugen und schließlich mit reinem Wasser gedeckt. Der Salpetergehalt geht dabei von 12—15 auf 0,4—0,8% zurück. Das gedeckte *NaCl* wird dann meist noch zentrifugiert und nochmals mit H_2O abgespritzt. Auch die Chilesalpetersäcke, die bis zu je 1,5 *kg* $NaNO_3$ enthalten, werden in Deckgefäßen oder SHANKschen Kästen ausgelaugt, um Verluste zu vermeiden.

Zum Kühlen der Salpeterwaschlaugen können auch mit Vorteil mechanische Krystallisierapparate verwendet werden. Der ausgefallene Rohsalpeter, der noch 7—9% *NaCl* enthält, wird ebenfalls abgenutscht und auf den Nutschen

[1] Das Verfahren, nach dem heute noch gearbeitet wird, ist ausführlich von S. PICK, *Dinglers polytechn. Journ.* 215, 222 [1875] beschrieben; s. auch CHEMNITIUS, *Chem.-Ztg.* 1929, 85.

mit kaltem Wasser so weit abgespritzt, daß der Gehalt auf 3—4% zurückgeht. Der Rohsalpeter wird dann heiß bis etwa 55° S aufgelöst und in gleicher Weise wie oben zur Krystallisation gebracht. Einem etwaigen Gelbstich des Raffinatsalpeters wird durch Zusatz von etwa 0,02% Ultramarin zur heißen, gut geklärten Salpeterlösung begegnet. Der gereinigte Salpeter wird endlich auf Dampfdarren oder sonst geeigneten Trockenapparaten entwässert. Seltener läßt man Raffinatsalpeter zur Erzielung großer Krystalle, die stets weniger rein sind, in der Ruhe krystallisieren. Verpackung des fertigen Salpeters ebensowohl in Säcken wie in Fässern.

Die Herstellung von Kalisalpeter ist in der letzten Zeit eifrigst bearbeitet worden, indem versucht wurde, mittels Salpetersäure, Ammoniumnitrat, Calciumnitrat und Kaliumsulfat bzw. Kaliumchlorid den Kalisalpeter zu erzeugen unter gleichzeitiger Gewinnung von Nebenprodukten, die technisch wertvoller sind als das beim Konversionsverfahren anfallende Natriumchlorid und die auch fernerhin gestatten, sich von der Verwendung des Natronsalpeters unabhängig zu machen. Technisch ausgeführt wird anscheinend nur das unter 4 beschriebene Verfahren der KALIINDUSTRIE A.-G. (s. auch F. FROWEIN und E. V. MÜHLENTHAL, *Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 1485).

1. Umsetzung von dünner Salpetersäure mit Alkalisulfaten. Nach dem *D. R. P.* 299 001 und den Zusätzen 299 002—299 007 wird Kaliumsulfat oder Kaliummagnesiumsulfat in warmer Salpetersäure gelöst, wobei sich beim Abkühlen Kaliumnitrat ausscheidet, das durch Waschen mit Salpetersäure gereinigt werden kann, $K_2SO_4 + HNO_3 = KNO_3 + KHSO_4$. Hierbei wird also nur die Hälfte des eingebrachten Kalis als Salpeter gewonnen unter gleichzeitiger Bildung von $KHSO_4$. Dieses soll nach *D. R. P.* 305 062 durch NH_3 in $(NH_4)_2SO_4$ und Kaliumsulfat verwandelt werden und letzteres wieder in den Prozeß zurückgehen.

2. Konversion von Ammoniumnitrat mit Kaliumchlorid. Das Verfahren ist in den *D. R. P.* 306 334, 310 601, 403 844, 406 202, 406 294, 406 413 u. s. w. der *BASF* beschrieben. Es liefert direkt auch nur etwa 50% d. Th. an reinem Kalisalpeter, und in der Lauge sind Mischsalze, die ev. als Düngemittel Verwendung finden können. Im *D. R. P.* 353 442 der CHEM. WERKE LOTHRINGEN und TH. W. PFIRMANN ist die Konversion von K_2SO_4 mit NH_4NO_3 in saurer Lösung beschrieben, wobei als Nebenprodukt $(NH_4)_2SO_4$ entsteht und auch nur 50% reiner Sapeter direkt abgeschieden werden.

3 Konversion von Magnesiumnitrat bzw. Calciumnitrat mit Kaliumchlorid. In den *D. R. P.* 321 030, 335 819, 337 254, 345 866, 365 587, 366 969, 374 095/6, 380 386, 381 179, 399 464—6, 401 202, 401 479, 403 996/7, 405 457, 405 579, 413 299, 413 300, 414 597, 415 171, 421 988, 422 987, 435 155 beschreibt H. HAMPEL die Herstellung von Kali- (*Na*, *Mg*) Salpeter aus den entsprechenden Sulfaten durch folgenden Kreisprozeß:

$$K_2SO_4 + CaCO_3 + 2\,HNO_3 = CaSO_4 + 2\,KNO_3 + CO_2 + H_2O.$$
$$CaSO_4 + 2\,NH_3 + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

namentlich unter Verwendung von Kalirohsalzen, wobei noch Konversion des sich bildenden $Mg(NO_3)_2$ mit dem KCl zu KNO_3 eintritt.

Erwähnt seien ferner die *D. R. P.* 390 394/5 von E. DE HAEN, der KCl mit $Mg(NO_3)_2$ konvertiert und das gebildete $MgCl_2$ mit Ammoniumcarbonat wieder in $MgCO_3$ verwandeln will. Auch die *Agfa* will in ihren *D. R. P.* 406 412, 406 116 $Mg(NO_3)_2$ mit KCl oder K_2S umsetzen. Die Zersetzung von K_2S mit HNO_3 im Vakuum (*D. R. P.* 366 716 von BUCHNER) ist natürlich keine technische Methode zur Herstellung von KNO_3.

4. Umsetzung vom Kaliumchlorid mit Salpetersäure. Diese Umsetzung geht nach SPIEGEL (Stickstoff [1903], S. 225), nur mit überschüssiger HNO_3 quantitativ vor sich, wobei die HNO_3 dann weiter mit dem entstandenen HCl reagiert:

$$KCl + HNO_3 = KNO_3 + HCl;\quad HNO_3 + 3\,HCl = NOCl + 2\,Cl + 2\,H_2O.$$

Um Verluste an HNO_3 zu vermeiden, schlägt das *D. R. P.* 242 014 der NITROGÈNE SOC. ANONYME, Genf, die Verwendung von HNO_3 von weniger als 35% vor und führt die Reaktion unter 80° und vermindertem Druck durch, wobei neben verdünntem HCl bis zu 93% der HNO_3 in Form von Salpeter erhalten werden sollen.

Die STICKSTOFFWERKE G. M. B. H., Spandau, arbeiten nach *D. R. P.* 385 558 mit starker Salpetersäure bzw. Stickoxyden, wobei Salpeter entsteht und Cl und HCl entweichen, also ein völlig aussichtsloses Verfahren. Erwähnt seien auch die *A. P.* 1 036 611 und 1 036 833.

Im *E. P.* 287 133 setzen die KALIINDUSTRIE A.-G., T. THORSELL und A. KRISTENSSON KCl mit 35%iger HNO_3 um, kühlen die Masse und filtrieren den Salpeter ab. Die Lauge, die überschüssige HNO_3 und etwas KNO_3 enthält, wird mit $FeCl_2$ oder Cu versetzt, wobei HNO_3 zu NO reduziert wird, das in die HNO_3-Anlage geht. Das entstandene $FeCl_3$ wird mit Fe zu $FeCl_2$ reduziert, das teilweise in den Prozeß zurückgeht. Der Überschuß wird mit Kalkstein zersetzt, das gebildete $CaCl_2$ läuft weg, und das $Fe(OH)_3$ soll auf Eisen verhüttet werden. Nach diesem Verfahren stellt anscheinend die KALIINDUSTRIE A.-G. in Rauxel und in Sondershausen Kalisalpeter in größeren Mengen her.

Im *E. P.* 303 351 nimmt die *I. G.* die Reduktion der nach ihrem *E. P.* 303 355 bei der Zersetzung von KCl mit HNO_3 anfallenden Laugen mit SO_2 an Stelle von $FeCl_2$ vor.

Erwähnt seien ferner die *D R. P.* 391 011, 393 535, 392 094, 390 791 der *BASF*, die ebenfalls die Herstellung von Kalisalpeter aus KCl und HNO_3 bzw. nitrosen Gasen zum Gegenstand haben.

5. Im *D. R. P.* 385 557 beschreibt J. MICHAEL & Co., Berlin, die Konversion von $NaNO_3$ mit K_2SO_4 bei Gegenwart von überschüssigem $NaNO_3$. Das Verfahren, das als Nebenprodukt Na_2SO_4 liefert, hat aus betriebstechnischen Gründen keinen Vorteil vor dem alten Konversionsverfahren.

6. Konversion von Leuciten mit Natriumnitrat oder Calciumnitrat nach MESSERSCHMITT. *D. R. P.* 252 278, 255 910, 261 099, 267 875, 272 133, 300 642, 347 380, 347 701. Das Verfahren bezweckt die Verwertung des Kalis der Leucite zur Konversion mit $NaNO_3$ durch Erhitzen in wässeriger Lösung unter Druck und kann für Italien oder Amerika (*Chemische Ind.* **1928**, 1103), die über große Leucitlager verfugen, Interesse haben (THORSELL, *Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 1596)

$$KAlSi_2O_6 + NaNO_3 + H_2O = NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O + KNO_3.$$

Hingewiesen sei ferner auf die Herstellung von Kalisalpeter aus Leucit und Salpetersäure. Das Verfahren hängt anscheinend zusammen mit der gleichzeitigen Herstellung von reiner Tonerde (*Chemische Ind.* **1929**, 1328, sowie Bd. I, 292) und soll in Italien in einer großen Versuchsanlage in Betrieb gestanden sein.

7. Kalisalpeter aus Calciumcyanamid s. Bd. IV, 21.

Verwendung im Laboratorium zu oxydierenden Schmelzprozessen, zum Einpökeln des Fleisches, dessen rote Farbe er erhält, in der Feuerwerkerei, zur Schwarzpulverfabrikation und als gärtnerischer Dünger, namentlich für Blumen.

Kalihaltige Mischdünger; s. darüber Bd. IV, 74 ff.

Außerdeutsche Kalisalzlager: In Polen. Die Lager von Stebnik und Kaluzs schätzt man, soweit bekannt geworden, auf 18–20 Million. *t* Kalisalze (*Chem.-Ztg.* **1926**, 105). Über neuere Schätzungen s. *Chemische Ind.* **1927**, 254. Aus beiden Vorkommen wurden 1926 etwa 16 000 *t* Kalisalze gefördert.

In Rußland, Solikamsk, schätzt man das Vorkommen auf 11,5 Million. *t* K_2O je 1 km^2 bei einem Vorrat von 500 Million. *t* K_2O. Man findet Sylvinite mit bis 45% KCl.

Texas verfügt über Kalilager mit geringer Mächtigkeit; die Beförderungsmöglichkeiten nach den Verbrauchstellen sind sehr schlecht.

In Spanien schätzt man die bekanntgewordenen Vorkommen auf 268 Million. *t* K_2O.

Bedeutung anderer Kaliquellen (vgl. *Chemische Ind.* **1918**, 155, 172).

Holzasche. Bis zur Entdeckung und Verwertung der deutschen Kalisalzlagerstätten, d. h. bis Anfang der Sechzigerjahre des vorigen Jahrhunderts, war die Holzasche die einzige industrielle Kaliquelle. Die Bedeutung der Holzaschensalze für den Weltmarkt wurde später rasch geringer. Der Export von Holzpottasche aus Asche von Sonnenblumenstengeln über die Seehäfen Rußlands z. B. ging von 1864–1873 von 110 000 auf 55 000 *dz* zurück, der von Amerika in der gleichen Zeit von 19 000 *dz* auf 3880 *dz*. Immerhin wurden noch 1875 etwa 200 000 *dz* Holzpottasche gewonnen, und noch heute dürften außerhalb Deutschlands, besonders in Rußland und in geringem Umfange in Amerika, erhebliche Mengen Holzasche verarbeitet werden; auch bäuerliche Wirtschaften in halbkultivierten Ländern mögen immer noch Holzasche wegen ihres Pottaschegehaltes zur Seifenherstellung benutzen. Nach KRISCHE (1910) werden immer noch jährlich aus Holzasche 50 000–100 000 *dz* K_2O gewonnen.

Holzasche enthält je nach Herkunft bis zu 50% lösliche Salze, die für sich aus einer Mischung von stark wechselnden Mengen K_2CO_3, K_2SO_4, KCl und Na_2CO_3 bestehen. Laubholzaschen sind reicher an K_2O als Nadelholzaschen. Fichtenholz enthält 0,045% Kali, Buche 0,145%, Eiche 0,153%, Weide 0,285%. Eine Buchenholzasche enthält neben 78,7% Unlöslichem 15,4% K_2CO_3, 2,3% K_2SO_4, 3,4% Na_2CO_3, 0,2% $NaCl$.

Die Aschen werden meist in Holzfässern mit einem falschen Boden von Latten und Strohauflage durch Wasser ausgesüßt. Natürlich sind auch eiserne Gefäße, die ev. nach Art der SHANKschen Kästen miteinander verbunden sind, zu verwenden. Die gewonnenen Laugen werden bis zur Trockne eingedampft und geben dann Rohpottasche, die durch Eisen und Mangan rötlich, gelblich oder grünlich gefärbt ist; rein weiße Holzpottasche heißt Perlasche, die auch etwas K_2SiO_3 und K_3PO_4 enthält.

Zusammensetzung von Rohpottaschen:

Amerika .	71,2% K_2CO_3	8,2% Na_2CO_3	16,1% K_2SO_4	3,6% KCl
Rußland .	. 69,6% „	3,0% „	14,1% „	2,0% „
Ungarn	. 44,6% „	18,1% „	30,0% „	7,0% „
Galizien . .	46,9% „	3,6% „	29,9% „	11,1% „

Annähernde Trennung der Salzgemische in seine einzelnen Bestandteile ist dadurch möglich, daß die Rohpottasche heiß *konz.* gelöst wird, worauf beim Abkühlen der Laugen K_2SO_4 fast quantitativ ausfällt, bis die Mutterlaugen noch etwa 9 *g* K_2SO_4 in 1 *l* enthalten. Das ausgefallene Sulfat ist leicht durch Abspritzen mit Wasser oder Umkrystallisieren zu reinigen. Die Sulfatmutterlauge läßt bei weiterem Eindampfen in der Wärme KCl fallen, bis Sättigung mit K_2SO_4 erreicht ist; letzteres fällt beim Abkühlen zusammen mit KCl aus. Heiß ausgefallenes KCl und Salze aus der Abkühlung werden ebenfalls mit Wasser gewaschen. Die von der zweiten Krystallisation verbleibende Mutterlauge besteht hauptsächlich aus Kalium- und Natriumcarbonat. Notfalls kann letzteres durch nochmaliges Eindampfen zum größten Teil als solches wasserfrei ausgeschieden werden. Die überstehende heiße Mutterlauge, zur Trockne verdampft, gibt Pottasche, die 90 und mehr % K_2CO_3 enthält, indessen niemals frei von KCl und K_2SO_4 ist.

Soweit nicht lohnender örtlicher Absatz der aus Holzasche zu gewinnenden Einzelsalze vorliegt, dient die Asche als solche ohne weiteres als ein vorzügliches Düngemittel.

Sonnenblumenstengelasche. Zum Zwecke der Kaligewinnung als Pottasche baute man in Rußland (Nordkaukasus) Sonnenblumen in großem Umfange an. Die Stengel wurden verascht und aus ihnen 1907 (in 24 Fabriken) etwa 150 000 *dz* K_2CO_3 hergestellt. 1919 waren nur noch 20 Fabriken in Betrieb; doch hat in den letzten Jahren diese Industrie wieder einen Aufschwung genommen; 1927 waren angeblich 55 Anlagen in Betrieb (*Chem.-Ztg.* **1927**, 97; Bergw. Ztg. **1924**, 4).

Schlempekohle. Die in den Zuckerrüben enthaltenen Salze reichern sich schließlich in der Melasse an, deren Zucker vergoren und auf Alkohol verarbeitet wird. Die dabei zurückbleibende Melasseschlempe ist zum Unterschied anderer Schlempen nicht gut als Futtermittel verwertbar. Soweit sie nicht ohne weiteres als hochwertiges Düngemittel dient, wird sie bis zur Trockne eingedampft und das Trockengut schwach geglüht (Schlempekohle) oder auch weiß gebrannt, (s. Bd. **I**, 739), bzw. auf Ammoniak und Cyanverbindungen verarbeitet.

Auf je 100 *kg* Melasse werden 4—12 *kg* Schlempekohle erhalten, deren Zusammensetzung natürlich nicht unerheblichen Schwankungen unterworfen ist; insbesondere ist der K_2SO_4-Gehalt sehr davon abhängig, ob und inwieweit die Melassen vor der Vergärung mit H_2SO_4 versetzt werden. Im Mittel enthält gute Schlempekohle (eine schwarze poröse Masse):

30—35% K_2CO_3, 18—20% Na_2CO_3, 18—22% KCl, 6—8% K_2SO_4, 15—25% Unlösliches.

Die Aufarbeitung der Schlempekohle erfolgt nach denselben Grundsätzen wie die der Holzasche. Hauptproduktionsgebiet: Nordfrankreich. Französische, raffinierte Rübenpottasche enthält etwa 90% K_2CO_3, 2,5% Na_2CO_3, 2,8% K_2SO_4, 3,4% KCl.

Der Umfang der Erzeugung von Kalisalzen aus Rübenmelasse ist schwer zu übersehen und dürfte starken Schwankungen ausgesetzt sein. KRISCHE gibt 1910 eine Jahreserzeugung von 50 000—100 000 *kg* K_2O an.

Seetangasche. Daß Kelp und Varec, die Aschen von Seetangen, die man zur Gewinnung von Jod verarbeitet, auch namhafte Mengen Kali enthalten, ist lange bekannt. Diesem Kaligehalt ist es auch zu verdanken, daß seit den ältesten Zeiten an den kaliarmen Küsten der Bretagne, Schottlands u. s. w. Tang als Brennmaterial und die Asche als Düngemittel benutzt worden ist. Die Gewinnung von Kali aus Tang ist indessen niemals regelmäßig betrieben worden. Nach PFEIFFER (Handbuch der Kaliindustrie, S. 113) hatte man die Gewinnung in Großbritannien

1886 so gut wie aufgegeben. Nach KRISCHE (Verwertung des Kalis, S. 26) wurden in Schottland 1903 etwa 9000 *dz* K_2O in Form einer 45% K_2O enthaltenden Mischung von K_2SO_4 und KCl gewonnen, die fast ausschließlich als Düngemittel verbraucht wurden.

Der während des Weltkriegs in Amerika einsetzende Kalihunger hat von neuem die Aufmerksamkeit auf den Kaligehalt der Tange gelenkt, ohne daß die großen daran geknüpften Hoffnungen volle Verwirklichung gefunden hätten. Im Jahre 1920 wurden aus Alunit und Kelp 2300 *t* K_2O gewonnen. Die Asche der Tangs, deren Gewinnung und Verarbeitung bekanntlich hauptsachlich im Interesse der Erzeugung von Jod (Bd. VI, 276) geschieht, enthält etwa 20—25% Kalisalze, hauptsächlich als Chloride und Sulfate. Versuche, das Kali zu extrahieren, ohne Trocknen und Veraschen der gewaltigen Mengen Rohtang, sind anscheinend fehlgeschlagen.

Wollschweißasche. Ansehnliche Mengen Kali speichern sich auf in der Wolle des Schafes durch die mit dem Wachstum der Wolle verbundenen Hautabsonderungen. Das rohe ungewaschene Wollvlies enthält nur etwa 20—40% reine Fasersubstanz, daneben 10—20% H_2O, 13—30% Fett (Lanolin) und 25—40% trockenen Schweiß. Letzterer besteht hauptsächlich aus wasserlöslichen Kalifettseifen neben Sulfaten, Chloriden, etwas Phosphaten, Ammoniaksalzen u. s. w. Rohe Wolle enthält ungewaschen im Durchschnitt wenigstens 10% Kalisalze mit 5,6% K_2O. Die etwa 500 Millionen Schafe der Erde sammeln in ihren Vliesen je 2,5 *kg*, also zusammen die gewaltige Menge von etwa 125 000 *t* Kalisalzen alljährlich. Ein großer Teil dieser Mengen geht indessen schon bei der Schafwäsche vor der Schur verloren, ein weiterer großer Teil in halb- und unkultivierten Ländern sowie in Kleinbetrieben bei Aufbereitung der Wolle. Es bleiben verhältnismäßig wenige Großbetriebe, die den Wollschweiß sorgsam gewinnen und aus ihm etwa 100 000 *dz* Kalisalze jährlich herstellen.

Die Vliese werden entweder vor oder nach der Entfettung mit Benzin od. dgl. mit mäßig warmem Wasser systematisch ausgelaugt, wobei Laugen bis zu 30° S erhalten werden können. Diese werden bis zur Trockne eingedampft; die erhaltene feste Masse wird in Retorten ausgeglüht, wobei Leuchtgas, Teer und Ammoniak als Destillationsprodukte aufgefangen werden können. Die Glührückstände verglimmen an der Luft. Die Wollschweißasche enthält etwa 30% K_2CO_3, 2% Na_2CO_3, 9% KCl und 15% K_2SO_4 und ist leicht, in ähnlicher Weise wie Holzasche (s. d.), auf *konz.* Kalisalze zu verarbeiten, zumal wegen des auffallend geringen *Na*-Gehalts, so daß auch ohne Abscheidung von Na_2CO_3 ziemlich hochgradige Pottasche erhalten werden kann. Wiederholt ist vorgeschlagen worden, den gewonnenen Wollschweiß nicht zu veraschen, sondern ihn wegen seines Stickstoffgehalts unmittelbar zur Herstellung von Blutlaugensalz zu verwenden.

Meerwasser. Die Wasser unserer Ozeane enthalten in jedem m^3 etwa 0,75 *kg* KCl und stellen in ihrer Gesamtheit von 1300 Million. km^3 schier unerschöpfliche Mengen Kaliumsalze zur Verfügung. Eine selbständige Gewinnung von Kaliumsalzen aus Meerwasser kommt vorläufig wegen der starken Verdünnung und der deshalb sehr erheblichen Verdampfkosten nicht in Frage, wohl aber läßt sich mit mehr oder weniger Vorteil eine Gewinnung von Kaliumsalzen an die Verarbeitung von Meerwasser auf Seesalz angliedern. Da Meerwasser in 1 m^3 etwa 28,5 *kg* $NaCl$ enthält, wären auf je 100 *kg* des letzteren etwa 1,5—2 *kg* KCl zu gewinnen, so daß bei der immerhin sehr umfänglichen Seesalzgewinnung auch namhafte Mengen KCl erzeugt werden könnten. Indessen liegen nur bei wenigen Seesalinen die erforderlichen günstigen Bedingungen vor, klimatische Verhältnisse, Betriebsumfang, Beschaffung von Kohlen u. s. w., so daß nach KRISCHE nur mit einem jährlichen Anfall von 10—20 000 *dz* K_2O aus Meersalinen zu rechnen ist. Meerwasser mit 0,75 *kg* KCl, 3,6 $MgCl_2$, 2,3 $MgSO_4$, 1,4 $CaSO_4$ und 28,5 $NaCl$ in 1 m^3 wird vorverdunstet bis zu etwa 22° S, wobei fast nur $CaSO_4$ ausfällt. Zusammensetzung: 8 *kg* KCl, 27 $MgSO_4$, 36 $MgCl_2$,

266 $NaCl$ in 1 m^3. Hierauf fällt bis zu etwa 33° S in sog. Salzgärten fast reines $NaCl$ aus. Zusammensetzung der dann verbleibenden Mutterlauge: 42 *kg* KCl, 153 $MgSO_4$, 198 $MgCl_2$, 67 $NaCl$ in 1 m^3; bis $34^1/_2$° S fallen Mischsalze aus. Die Lauge hat dann 49 *kg* KCl, 119 $MgSO_4$, 277 $MgCl_2$, 36 $NaCl$ in 1 m^3. Wird diese Lauge unter der Sonne, was oft nicht zum Ziele führt, weiter verdunstet, dann fällt ein Gemisch von Carnallit und Bittersalz aus, bis schließlich kaliarme Endlauge verbleibt. Dieses Mischsalz kann leicht durch Umlösen in Kaliumsulfate übergeführt werden. Zum gleichen Ziele kommt man, wenn die letzten vorgenannten Laugen in Vakuumapparaten eingedampft und krystallisiert werden.

Bei geeigneten klimatischen Verhältnissen wird die Konzentration in den Salzgärten nicht ganz so weit getrieben, wie angegeben, und möglichst weit heruntergekühlt, etwa in kalten Nächten, wobei große Mengen Bittersalz niederfallen neben wenig Carnallit, der aus dem Salzgemisch herausgewaschen werden kann. Die von dem Gemisch verbleibenden Mutterlaugen entsprechen etwa denen aus der Carnallit-Rohsalzverarbeitung (s. S. 343 ff.) und können genau wie diese auf künstlichen Carnallit bzw. KCl verarbeitet werden.

1900 erzeugte man in den Meeressalinen der Provence in Südfrankreich etwa 20 000 *dz* KCl (Bergw. Ztg. **1924**, 4).

Die ehedem von PÉCHINEY in Südfrankfreich im großen betriebene Verarbeitung der oben erwähnten Mischsalze in Lösung vermittels Eismaschinen auf Glaubersalz dürfte endgültig aufgegeben sein. Aus dem Wasser des Toten Meeres (Zusammensetzung s. Bd. **II**, 669) läßt sich das Kali in Form von künstlichem Carnallit infolge Mangels an Sulfaten sehr rein abscheiden und gewinnen (*Chem.-Ztg.* **1924**, 223). Die Ausbeutung scheint trotz der verschiedenen Einwände (*Ztschr. angew. Chem.* **1928**, 302) anscheinend doch in die Wege geleitet zu werden (*Chem.-Ztg.* **1929**, 686).

Salzsolen und Salzseen. Amerika als eines der Hauptverbrauchsländer von Kali hat sich von jeher stark bemüht, im eigenen Lande Kaliquellen zu erschließen, um sich womöglich von der Versorgung durch Deutschland unabhängig zu machen. Mit fieberhaftem Eifer sind die vielen heimischen Solquellen und salzhaltigen Landseen auf ihren Kaligehalt untersucht worden, ohne daß wesentliche Erfolge dabei erzielt worden wären.[1]

Beachtung verdienen die Arbeiten, die darauf ausgingen, die Wasser des Jessesees in Nebraska auf Kali zu verwerten. Die Wasser dieses Sees enthalten 2,7–3,5% feste Salze mit bis zu 35% K_2O. Die Aufarbeitung des Seewassers besteht darin, daß möglichst weit gradiert und dann die Mutterlauge eingedampft, krystallisiert und die ausgefallenen Salze getrocknet werden, die im wesentlichen 28–34% K_2O enthalten.

Nach TEEPLE: „The industrial development of Searles Lake brines", New York 1929, wurden inzwischen nordostlich von Los Angeles (Kalifornien) mit einem Aufwand von angeblich 30–40 Million. $ Regierungsgeldern große Anlagen errichtet zur Verarbeitung der Mutterlaugen des Searles Lake, die im wesentlichen folgende Zusammensetzung haben:

30° S; 214 $NaCl$, 89 Na_2SO_4, 63 KCl, 62 Na_2CO_3, 19,6 $Na_2B_4O_7$ *g* in 1 *l*,

dazu geringe Mengen Phosphate, Bromide u. a.

Unter Verzicht auf die Ausnutzung der vorliegenden günstigen klimatischen Verhältnisse und die dadurch gegebene naturliche Verdunstung beschrankt man sich darauf, die Verarbeitung der Mutterlaugen lediglich auf Vakuumverdampfung zu stützen, und man rechnet mit einer täglichen Gewinnung von 125 *t* Borax und 250 oder mehr *t* KCl.

Nach Berichten des BUREAU OF MINES wurden in Amerika 1927: 37 100 *t* und 1928: 59 900 *t* K_2O gewonnen, einschließlich der aus Melasseschlempe und Gichtstaub erhaltenen Kalisalze.

Als weitere Erzeugungsstätten für Kalisalze aus Salzseen führt man an: Tripolis an der Grenze von Tunis, wo durch Eindampfen der Wasser aus Salzseen durch Sonnenwärme K_2SO_4 gewonnen wird (*Chem.-Ztg.* **1926**. 844).

Alunit. Altbekannt ist die Verarbeitung dieses natürlichen Aluminiumkaliumsulfats auf Alaun (vgl. Aluminiumverbindungen, Bd. **I**, 263). Während des Krieges, 1915, versuchte man in Amerika aus dem in Utah und Arizona vorkommenden

[1] Vgl. auch W. MEYER, Die Versuche zur Gewinnung von Kalisalzen aus Salzsolen in den Vereinigten Staaten von Amerika (*Kali*, **1916**, H. 18, 19, 20).

sehr reinen Alaunstein mit einem Gehalt von 10–11% K_2O das Kali zu gewinnen. Durch Erhitzen auf etwa 750° wird SO_2 bzw. SO_3 ausgetrieben und dem Rückstande das K_2SO_4 mit Wasser entzogen. Nach MORGAN (*A. P.* 1 161 239) wird die Erhitzung unter Zusatz von Kalk vorgenommen. Das Verfahren erwies sich als unrentabel.

Kalihaltige Silicate sind in der Erdrinde weit verbreitet. Die wichtigsten dahin gehörigen Mineralien sind der Kalifeldspat (Orthoklas) mit 10–16% K_2O, der Leucit mit 15–20% K_2O und der Kaliglimmer (Muscovit) mit 8–10% K_2O. Ihnen schließen sich die Grünsande (Glaukonit) an mit 5–15% K_2O. Ferner sind zu nennen: Granite, Porphyre, Phonolite, Basaltlaven mit 5–8% K_2O.

Unzweifelhaft kommt allen diesen Gesteinen ein gewisser Düngewert zu; denn sie sind von Haus aus die gegebenen Versorger der Pflanzen mit Kali, und sie mögen deshalb auch in möglichst feiner Mahlung eine gewisse Beachtung als künstliche Düngemittel verdienen; indessen sind sie einstweilen wegen ihres immerhin verhältnismäßig geringen Wertes gegenüber den löslichen Kalisalzen nicht ernsthaft konkurrenzfähig.

Die Bemühungen, natürliche Kaliumsilicate, insbesondere den Feldspat, chemisch aufzuschließen, reichen zurück bis in die Vierzigerjahre des vorigen Jahrhunderts. Die kaum übersehbare Menge der gemachten Vorschläge und genommenen Patente, von denen einige Erfolge erzielt haben, ordnen NEUMANN und DRAISBACH (*Ztschr. angew. Chem.* **1916**, **I**, 315) in folgende Gruppen:

1. Aufschluß mit Mitteln, wie sie auch in der Natur wirken (H_2O, CO_2, NH_3, Bakterien).
2. Aufschluß auf nassem Wege ohne Druck (Säuren, Kalkmilch).
3. Aufschluß auf nassem Wege unter Druck ($Ca[OH]_2 \cdot CaCl_2$, Nitrate).
4. Aufschluß auf trockenem Wege mit Hydroxyden oder Carbonaten.
5. Aufschluß auf trockenem Wege mit Chloriden ($NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$).
6. Aufschluß auf trockenem Wege mit Sulfaten (und Bisulfaten).
7. Aufschluß auf trockenem Wege in anderer Weise, unter anderem durch Phosphate und auf elektromagnetischem Wege.
8 Aufschluß durch sehr hohes Erhitzen mit gleichzeitiger Verflüchtigung des Kalis.

Den Autoren gelang es, durch Aufschluß nach 2 mittels Kalkmilch unter Druck bei Zusatz von $NaCl$, $CaCl_2$ und $MgCl_2$ etwa 60% des Kalis eines 10,1% K_2O enthaltenden norwegischen Feldspates in lösliche Form zu bringen. Beim Arbeiten nach CUSHMANN, *A. P.* 987 436 [1911], wobei ein Gemisch von Feldspat, Kalk und $CaCl_2$ auf etwa 650° erhitzt wurde, konnten bei kleinen Substanzmengen uber 99% des Kalis aufgeschlossen werden. Bei hoher Temperatur (1300–1400°) wird alles Kali, alles KCl verflüchtigt, und das ist auch der Grund, warum der bei der Portlandzementfabrikation anfallende Flugstaub Kali, an Kieselsaure gebunden, enthält (*Kali* **1919**, 11, S. 177).

Die während des Weltkrieges im Ausland aufgetretene Kalinot gab besonders in Amerika, Schweden und Italien Veranlassung, aus kaliumhaltigen Silicaten lösliche Kalisalze abzuscheiden.

In Böhmen vorkommende Phonolite wurden schon früher ohne rechten Erfolg auf Kali verarbeitet. Auch die Gewinnung von Kali aus Leuciten durch Behandeln mit HCl, $NaNO_3$ scheint kaum über das Versuchsstadium hinausgekommen zu sein (*Chem. Ind.* **1929**, 1329). Über die Herstellung von Kalisalpeter s. o. S. 371.

Die im vorstehenden angedeuteten Versuche dürften bei „normalen Kalipreisen" einstweilen ohne Bedeutung sein.

Industrieabfälle. Nach F. W. BROWN (*Chem. Ind.*, Beilage zu 15/16, Aug. **1918**, S. 1926) ist in Amerika mit Erfolg versucht worden, aus dem bei der Herstellung von Zement aus Kalifeldspat entstehenden Flugstaub und den entweichenden Gasen lösliche Kaliumsalze zu gewinnen. Dies ist aber nur möglich, wenn das Ausgangsmaterial einen merklichen Chlorgehalt besitzt. Nach den vorhandenen Angaben sind aber nur 5–7% des im Staub enthaltenen Kalis wasserlöslich, so daß eine technische Verwertung wohl aussichtslos erscheint. Weitere Angaben s. HANSEN, Kaligewinnung in Zementfabriken, *Kali* **1920**, 361.

In Schweden und Norwegen gewinnt man auf diese Weise kleine Mengen Kali. Die Abscheidung aus dem Flugstaub geschieht nach dem COTTRELL-Verfahren (*Chem.-Ztg.* **1925**, 660; **1929**, 943).

Im Jahre 1920 wurden in Amerika 0,16 *t* K_2O aus Hochofenstaub und 1 *t* K_2O aus Zementofenstaub gewonnen, während nach den Angaben von MERZ und ROSS (*Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 1783) in den amerikanischen Hochofenanlagen 84 000 *t* K_2O und in der Zementindustrie 87 000 *t* K_2O in den Abgasen enthalten sind.

In England und in Amerika hoffte man, auf ähnliche Weise aus den Hochofengasen Kali zu gewinnen, u. zw. sollte zur Erhöhung der Ausbeute ein Zusatz von Natriumchlorid zum Möller erfolgen. Vgl. auch R. J. WYSOR, *Chem. Ztrlbl.* **1917**, II, 658, sowie *Stahl u. Eisen* **37**, 551. Das so gewonnene Hochofenpulver enthielt 10–16,7% Kali und soll schon seit langer Zeit unter der Bezeichnung Kaliasche als Düngemittel hie und da verwendet werden.

Analyse. **Rohsalze.** Kalibestimmung: Methode I. 30,56 *g* der Probe werden im $^1/_2$-*l*-Kolben mit Wasser und etwa 10 cm^3 *konz.* HCl kochend gelöst. Nach Abkühlen und Auffüllen zur Marke werden 50 cm^3 der Lösung im 200 cm^3-Kolben siedend heiß mit $BaCl_2$-Lösung so weit versetzt, bis annähernd alle Schwefelsäure ausgefällt ist. Nach Abkühlen und Auffüllen zur Marke werden 20 cm^3 der Lösung in flacher Porzellanschale mit H_2PtCl_6-Lösung gefällt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit 96%igem Alkohol auf einem Filter gewaschen und letzteres bei 125° etwa 1h getrocknet. 1 *mg* = 0,1% KCl.

Methode II. 6,725 *g* werden im $^1/_4$-*l*-Kolben mit Wasser unter Zusatz von etwa 5 cm^3 *konz.* HCl kochend gelöst; darauf im gleichen Kolben SO_3 mit einem kleinen Überschuß von $BaCl_2$-Lösung gefällt. Nach Abkühlen und Auffüllen werden von der klaren Lösung 20 cm^3 mit 5 cm^3 Überchlorsäure (D = (1,125) in einer flachen, innen dunkel gefärbten Porzellanschale gefällt als $KClO_4$, eingedampft auf dem Wasserbade und mit 96%igem Alkohol auf gewogenem Filter gewaschen und weiterbehandelt wie bei Methode I. 1 *mg* = 0,1% KCl.

Methode III. 20 cm^3 einer 10%igen Lösung des Rohsalzes werden mit 5 cm^3 $1^1/_2$ *n*-Weinsäure und etwa ebensoviel $1^1/_2$ *n*-Natriumtartratlösung versetzt, etwa 20′ bei gleichmäßiger Temperatur kräftig durchgerührt. 20 cm^3 des Filtrats mit $^n/_{10}$-$NaOH$ und Rosolsäure als Indicator titriert. Der Kaligehalt wird darnach aus empirisch festgestellten Tabellen abgelesen. Vgl. auch PRZIBYLLA, Kali **1908**, Nr. 18, und Kali **1912**, Nr. 19; BOKEMÜLLER, Kali **1918**, Nr. 15.

Chlormagnesiumbestimmung: „Nichtcarnallitische" Rohsalze sollen nach Syndikatsvertrag nicht mehr als 6% $MgCl_2$ enthalten. 10 *g* des fein zerriebenen Rohsalzes werden mit 100 cm^3 96%igem Alkohol 10′ kräftig durchgeschüttelt. In 10–20 cm^3 geklärter Lösung wird Cl mit $n/_{10}$-Silber in bekannter Weise titriert und auf $MgCl_2$ berechnet. – Gesamtmagnesia: 10 *g* der Probe werden im 500-cm^3-Kolben 1h lang gekocht; nach Abkühlen werden nacheinander 10 cm^3 Kaliumoxalat 1 : 10 und 50 cm^3 2 *n*-KOH-Lauge zugesetzt, bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Aus der geklärten Flüssigkeit werden 50 cm^3 mit $n/_{10}$-H_2SO_4 zurücktitriert. Zu dem gefundenen Gehalt an MgO ist 0,1% hinzuzurechnen. – Chlorbestimmung. In bekannter Weise durch Titrieren mittels $n/_{10}$-Ag-Lösung mit der Maßgabe, daß zu einer Bestimmung bis 30 cm^3 $n/_{10}$-Ag-Lösung gebraucht werden.

Chlorkalium. Kalibestimmung in ganz ähnlicher Weise wie bei Rohsalzen. Kochen beim Lösen nicht erforderlich. Bei nicht mehr als 0,5% SO_3 ist Fällung für Methode I nicht erforderlich. Bei Methode II auf alle Fälle Zusatz von einigen cm^3 10%iger HCl-saurer $BaCl_2$-Lösung. – $NaCl$-Bestimmung (gilt nur für 98er KCl): 25 *g* KCl werden in einem Kolben von 225 cm^3 mit 25 cm^3, die 0,4% K_2CO_3 enthalten, heiß gelöst, dann mit absolutem Alkohol zur Marke aufgefüllt, 100 cm^3 der Lösung eingedampft. Trockenrückstand und darin KCl bestimmen, Rest der Trockensubstanz ist das gesuchte $NaCl$. – $MgCl_2$-Bestimmung (besonders für 80er KCl): 25 *g* Salz im 500-cm^3-Kolben lösen und mit 10 cm^3 2 *n*-Kalilauge versetzen, auffüllen, schütteln, absitzen lassen, 50 cm^3 mit $n/_{10}$-H_2SO_4 zurücktitrieren. % $MgCl_2 = 0,19 \cdot (20 - a)$, wenn a = gefundene cm^3 $n/_{10}$-H_2SO_4.

Kaliumsulfate werden genau wie Rohsalze bei der Kalibestimmung behandelt, nur daß jeweils so viel Substanz eingewogen wird, daß 1 *mg* des zu wägenden Niederschlages 0,1% K_2SO_4 entsprechen. Zu dem gefundenen Gehalt werden 0,3% hinzugerechnet.

Kalidüngesalze werden analog behandelt mit der Maßgabe, daß 1 *mg* der Niederschläge 0,1% K_2O entsprechen.

Kalisalpeter. H_2O-Bestimmung (max. 0,25%): 10 *g* bei 120–130° 2h lang trocknen und wägen. – $NaCl$-Bestimmung (max. 0,003%): 100 *g* lösen, mit $AgNO_3$ fällen und wägen oder Trübung mit Ag-Lösung vergleichen mit $NaCl$-Lösungen von bekanntem Gehalt. – Perchloratbestimmung (0,1–0,5%): mit Cl-freier Soda schmelzen, bis der Fluß nur noch wenig Blasen wirft. Mit HNO_3 auflösen und Cl wie gewöhnlich bestimmen. Berechnung unter Berücksichtigung des Chlorat- und Chlorid-Chlors. Chlorat soll nicht anwesend sein. 10 *g* feingepulverte Probe im gekühlten Tiegel, mit 20–25 cm^3 reiner H_2SO_4 versetzt, soll farblos bleiben. – Jod. KNO_3 soll frei davon sein. Prüfung nach dem sog. „Vapour test". 3 *g* in ein vollkommen trockenes Reagensglas, 15 *mm* Durchmesser und 140 *mm* lang, einfüllen. 40 *mm* darüber einen mit 50%iger Glycerinlösung getränkten Filtrierpapierstreifen einhängen, das ganze in einem Wasserbade auf 70–72° erwärmen. Papier darf in gewisser Zeit nicht gelb werden.

Pottasche. Bestimmt werden in kekannter Weise H_2O durch Glühen von 10 *g*; Unlösliches in 10 *g*; KCl in 2–10 *g* durch Neutralisieren mit HNO_3 + Methylorange und Titrieren mit $n/_{10}$-Silberlösung; K_2SO_4 : 10 *g* lösen in HCl und fällen mit $BaCl_2$; K_2SiO_3 : 5 *g* mit HCl zur Staubtrockne eindampfen, SiO_2 abfiltrieren, glühen, wägen; Gesamtalkali: 5 *g* im 500-cm^3-Kolben lösen, 25 cm^3 = 0,25 *g* mit $n/_{10}$-H_2SO_4 + Methylorange titrieren; Na_2CO_3 kann, wenn es nicht schon aus der Differenz zu ermitteln ist, in analoger Weise bestimmt werden, wie bei KCl (s. o.) beschrieben, nachdem man eine Probe mit HCl in die entsprechenden Chloride übergeführt hat.

Holzasche, Schlempekohle, Wollschweißasche u. dgl. Bestimmt werden in bekannter Weise: Rückstand, H_2O, K, Cl, P_2O_5, SiO_2, Alkalität. Zur Bestimmung der H_2SO_4 wird eine Probe mit HCl-Lösung ausgekocht und mit $BaCl_2$ gefällt. Eine weitere Probe wird in Wasser gelöst, mit überschüssigem Br-Wasser versetzt, gekocht, unter Zusatz von HCl nochmals gekocht und mit $BaCl_2$ gefällt; aus dem Mehr an gefundener Schwefelsäure wird die Menge des Sulfids berechnet.

Insgesamt wird das Salzgemisch berechnet auf: Rückstand, KCl, K_2SO_4, K_2S, K_2CO_3, K_2SiO_3, K_3PO_4 und Na_2CO_3. Meist verzichtet man auf die Bestimmung von Rückstand, K_2S, K_2SiO_3 und K_3PO_4.

Rubidiumalaun. Die aus Kalirohsalzen nebenher erzeugten Roh- und Raffinatalaune bestehen neben geringen Mengen Caesiumalaun, die vernachlässigt werden können, aus Rb-, K- und Am.-Alaun. Durch NH_3- und SO_4-Bestimmung lassen sich die 3 Komponenten mit der Maßgabe berechnen, daß zuerst NH_3 als Alaun in Abzug gebracht wird; der Rest enthält dann für sich 30,7–33,8% SO_3, je nach seinem Gehalt an Rb- und K-Alaun. Wie ersichtlich, entspricht 0,1% der SO_3-Bestimmung 3,2% Differenz im Rb-Alaungehalt, die Genauigkeit ist also sehr gering. Etwas, aber nicht viel günstiger liegen die Verhältnisse bei Bestimmung der Alkalien der Pt-Doppelsalze. Ausreichend genau lassen sich die fraglichen Alaune nach einer physikalischen Methode untersuchen. Wechselnde Gemische von Rb- und K-Alaun werden zu je 20 *g* im 200 cm^3-Kolben heiß gelöst, abgekühlt, aufgefüllt und unter zeitweiligem Schütteln bei 20° gehalten. Die Lösungen haben dann folgende Dichten (pyknometrisch gemessen):

bei Rb-Alaun . . .	90	80	60	40	20%
D	1,0162	1,0186	1,0284	1,0316	1,0412

Ammoniakalaun ist angenähert K-Alaun physikalisch ähnlich. Behandelt man die zu untersuchenden Alaune, wie oben angegeben, so kann man auf der sich aus den entstehenden Zahlen ergebenden Kurve den Gehalt an Rb-Alaun ohne weiteres ablesen. Frisch gefällte Alaune sind vorerst mit Alkohol, erst verdünntem und schließlich stärkerem, gut abzuspülen und zu trocknen.

Bei Rb-armen Salzen irgendwelcher Art hat sich auch Perchlorsäure bewährt. Rb und K werden gemeinschaftlich gefällt (NH_4-Salz fällt hierbei nicht mit aus, da leicht löslich). Der gewogene Rb-K-Niederschlag geht in Mischung mit MgO beim Erwärmen leicht in Chlorid über. Aus Cl-Bestimmung ev. aus Gewichtsverlust an Sauerstoff können leicht die Anteile von Rb und K berechnet werden.

Wirtschaftliches. Die Kaliwirtschaft unterliegt in Deutschland der Oberaufsicht der Reichsregierung. Der Reichswirtschaftsminister ist befugt, bei Preisfestsetzungen einzugreifen. Die Kaliwirtschaft wird überwacht vom Reichskalirat. Ihm sind die Kalistellen (Kaliprüfungsstelle, Kaliberufungsstelle, Kalilohnprüfungsstelle und Landwirtschaftlich-technische Stelle) zum Zwecke der Verwaltung, Rechtsetzung und Rechtsprechung angegliedert. Jene Reichsbehörden sind mit ehrenamtlich tätigen Angehörigen aus dem Kreise der Kaliwirtschaft besetzt und mit weitgehenden Vollmachten ausgestattet. Das DEUTSCHE KALI-SYNDIKAT G. M. B. H., das führende Organ der Kaliwirtschaft, ist den angegebenen Behörden unterstellt. Sämtliche Werke sind im Syndikat zu einer Zwischenbetriebsgesellschaft zusammengeschlossen und erhalten von da ihren Anteil entsprechend einer Quote, die jeweils behördlich festgesetzt wird.

Die einzelnen Mitglieder haben sich mit ihren Werken aus wirtschafts- und finanzpolitischen Gründen zu Konzernen zusammengeschlossen.

Zum Werdegang der Kaliwirtschaft sei auf „Geschichtliches" (S. 316) verwiesen. Über die Entwicklung der Förderung an deutschen Kalisalzen und die Anzahl der im Betriebe befindlichen Werke für 1861–1928 gibt Tabelle I Aufschluß.

Tabelle I. Förderung an deutschen Kalisalzen und Anzahl der im Betriebe befindlichen Werke 1861–1928.

Jahr	1000 *t*	Werke	Jahr	1000 *t*	Werke	Jahr	1000 *t*	Werke
1861	2	1	1906	5311	39	1919	7772[2]	198
1865	89	2	1908	6014	53	1920	11 386	201
1870	288	2	1910	8160	69	1922	13 100	135
1875	522	3	1911	9706	76	1924	8072	135
1880	668	4	1912	11 070	116	1925	12 044	71
1885	929	4	1913	11 607	164	1926	9406	66
1890	1279	8	1914	8171	194	1927	11 069	60
1895	1531	9	1915	6879	206	1928	12 499	etwa 67
1900	3037	15	1916	8642	207			
1902	3251	24	1917	8938[1]	209			
1904	4053	28	1918	9438	210			

[1] Mit 88 Kalifabriken. — [2] Infolge Ausscheidens der elsässischen Werke.

Wenn auch die Absatzmöglichkeiten von Kalisalzen in der Industrie, in weit größerem Maße in der Landwirtschaft ständig wuchsen, so wurden doch durch eine derartig intensive Entwicklung der Kaliindustrie die Absatzmöglichkeiten (1873) überschritten, und eine bedrohliche Überproduktion war die Folge. Aus diesem Anlaß verpflichteten sich 1875 die Rohsalzwerke zu einer Preisfestsetzung, und 1876 schlossen die Chlorkalium-Fabriken eine Preiskonvention ab. 1879 gründete man eine Gesellschaft, die erste Carnallitkonvention 1879–1883. 1883 kam es zu einer Neugründung, der zweiten Carnallitkonvention 1883–1888 und gleichzeitig zur Einrichtung einer gemeinschaftlichen Verkaufsstelle, zu dem „VERKAUFSSYNDIKAT DER KALIWERKE, LEOPOLDSHALL". Weitere Maßnahmen führten

zum „1. Kainitvertrag“ 1880—1884, zum „2. Kainitvertrag“ 1884—1888, zum Kainitlieferungsvertrag mit der deutschen Landwirtschaft 1885, zur Gründung der Schutzbohrvereinigung 1886, zum Syndikat der Einzelverträge 1889—1898, zum 1. Vollsyndikat 1899—1901, zum 2. von 1902—1904, zum 3. von 1905—1909, zum 4. 1910, zum 5. 1910—1919, mit Inkraftsetzung des Reichskaligesetzes (s. o.) und 1919 bis auf weiteres zum 6. Vollsyndikat, mit welchem die Geschäftsführung der gesamten deutschen Kaliwirtschaft in die heute gültige Form gebracht worden ist.

Tabelle I zeigt die Gesamtförderung an deutschen Kalisalzen sowie die Anzahl der im Betriebe befindlichen Werke seit den Anfängen der Kaliindustrie bis 1928. Sie verrät zugleich ein in den Neunzigerjahren einsetzendes Mißverhältnis zwischen der wachsenden Anzahl der fördernden Werke und ihrer relativ immer geringer werdenden Fördermengen. Andererseits zeigt sie auch, wie in der Nachkriegszeit durch Rationalisierung mit einer Auslese leistungsfähigerer Werke (bis zu 50 000 *dz* Tagesverarbeitung) die Förderleistung gesteigert und ausgenutzt werden konnte. Im Zusammenhang hiermit gibt die Tabelle II Aufschluß über die Personalersparnisse.

Tabelle II. Anzahl der beschäftigten Personen 1913, 1924—1928.

Jahr	Personen	Jahr	Personen	Jahr	Personen
1913	39 269	1925	30 449	1927	23 780
1924	28 651	1926	26 546	1928	24 365

Tabelle III zeigt den raschen Förderungsanstieg in den elsässischen Kaliwerken (nach Mitteilungen in der Presse).

Anfänglich förderte man fast ausschließlich Carnallitrohsalze, später in immer steigendem Maße Hartsalz bzw. Sylvinit. Die Gründe hierfür sind a. a. O. angeführt. In der Nachkriegszeit tritt die Carnallitförderung gegen die Hartsalzförderung besonders auffällig zurück (s. Tabelle IV).

Die in den ersten 15 Jahren von 1861—1876 geförderten Kalisalze verarbeitete man hauptsächlich (etwa 80%) auf Konzentrate; nur etwa 20% der Förderung gingen direkt in die Landwirtschaft. Dieser Anteil der landwirtschaftlichen Verwertung stieg weiterhin dauernd, 1885 auf etwa 50%, 1895 etwa 70%, 1910 etwa 90% und 1917 annähernd 96%. Nach dem Weltkriege ist der Verbrauch an Kalisalzen für industrielle Zwecke indessen wieder erheblich gestiegen.

Tabelle V *a*) behandelt den deutschen Gesamtkaliabsatz von 1880—1929 und Tabelle V *b*) denselben unterteilt nach Inlands- und Auslandsabsatz von 1913 bis 1929. Beide Tabellen veranschaulichen den ständig steigenden Absatz der deutschen Kaliindustrie, einen vorübergehenden Rückgang während des Weltkrieges, der sich durch den Wegfall der Lieferungen an die feindlichen Staaten erklärt, dann einen solchen nach der 1919 erfolgten Abtrennung der elsässischen Werke und einen nochmaligen um die Zeit der deutschen Währungsstabilisierung, der sich im Inlandsabsatz sehr stark bemerkbar macht. Sehr auffallig ist die Auslandsabsatzzunahme in den Jahren 1922—1928.

Tabelle III.

Jahr	1000 *t*	Jahr	1000 *t*	Jahr	1000 *t*
1910	42	1921	903	1926	2318
1913	355	1922	1326	1927	2323
1918	333	1923	1577	1928	2580
1919	592	1924	1664	1929	3132
1920	1221	1925	1926		

Tabelle IV.
Hartsalzförderung nach Sorten 1913, 1923—1928.

Jahr	Carnallite	Hartsalze, Sylvinite und übrige Salze	Carnallite	Hartsalze, Sylvinite und übrige Salze
	1000 *t*		Anteile in % an der Gesamtförderung	
1913[1]	5486	6112	47,3	52,7
1923	5711	7376	46,8	53,2
1924	2847	5256	35,2	64,8
1925	2831	9253	23,5	76,5
1926	1867	7548	19,6	80,4
1927	1773	9306	16,0	84
1928	2046	10142	16,4	83,6

[1] Inklusive Elsaß-Lothringen.

Tabelle V*a*. Gesamtkaliabsatz deutscher Werke von 1880 bis 1929.

Jahr	1000 *t* K_2O	Jahr	1000 *t* K_2O	Jahr	1000 *t* K_2O	Jahr	1000 *t* K_2O
1880	69	1911	940	1918	1002	1925	1225
1885	85	1912	1010	1919	812	1926	1100
1890	122	1913	1110	1920	924	1927	1239
1895	170	1914	904	1921	921	1928	1424
1900	303	1915	680	1922	1295	1929	1401
1905	483	1916	884	1923	886		
1910	858	1917	1004	1924	842		

Tabelle V*b*. Inlands- und Auslands-Gesamtkaliabsatz deutscher Werke von 1913 bis 1929 in 1000 *t* K_2O.

Jahr	Inland	Ausland	Jahr	Inland	Ausland
1913	604	506	1922	964	332
1914	538	366	1923	535	351
1915	567	113	1924	502	340
1916	725	159	1925	767	458
1917	871	133	1926	694	406
1918	860	142	1927	780	460
1919	637	175	1928	862	562
1920	6[illegible]9	234	1929	856	545
1921	768	153			

Die gesamten deutschen Kalierzeugnisse repräsentierten einen Wert

im Jahre 1880 von etwa 19 000 000 M.
" " 1913 " " 200 000 000 "
" " 1928 " " 228 000 000 "

Den Gesamtabsatz nach Salzsorten 1913, 1924–1929 bringt Tabelle VI; man ersieht daraus den Absatzanstieg der höherwertigen Kalidüngesalze und des Kalisulfates.

Tabelle VI Gesamtkaliabsatz nach Salzsorten 1913, 1924–1929

Salzsorte	1000 *t* K_2O						
	1913[1]	1924	1925	1926	1927	1928	1929
Carnallitrohsalz	7	1	2	2	2	2	2
Rohsalz von 12–15%	457	175	236	221	231	247	220
Kalidüngesalz von 18–22%	48	86	108	91	98	100	93
" " 28–32%	19	27	44	36	53	61	52
" " 38–42%	265	345	555	484	550	619	640
Chlorkalium	245	138	205	188	211	263	266
Schwefelsaures Kali	54	56	64	66	78	111	107
" Kali-Magnesium	15	14	11	12	16	18	21

[1] Inklusive Elsaß-Lothringen.

Die industrielle Verwertung deutscher Kalisalze im In- und Auslande erstreckt sich hauptsächlich auf die Herstellung von Ätzkali, Pottasche und Kalisalpeter, auf Chlorat und Chromat (besonders im Ausland) und zur Erzeugung von Mischdünger (Nitrophoska u. a.).

Die landwirtschaftliche Verwertung von Kalisalzen war von jeher in Deutschland die größte; sie machte bis zum Weltkriege 50% des Weltabsatzes aus und nahm in den späteren Jahren einen noch viel größeren Umfang an. Die außerdeutschen Hauptverbraucher sind die U. S. A., Holland, Schweden, Großbritannien, Frankreich, Polen, Tschechoslowakei, Norwegen und Österreich. Über Kalipreise s. Bd. IV, 90. Über die Weltproduktion an Kalisalzen bis 1925 s. Bd. IV, 88; sie betrug in 1000 *t* K_2O im Jahre 1928: Deutschland 1420, Frankreich 411, Polen 58, U. S. A. 54, Britisch-Indien 45.

Tabelle VII.
Erzeugung an Kalidüngemitteln nach Internat Institut Rom.

In 1000 *t* K_2O in	1923	1924	1925	1928
Deutschland	886	842	1225	1420
Frankreich (Elsaß)	249	272	310	411
Polen	28	22	36	58
U. S. A.	18	21	23	54
Britisch Indien	8,2	8,5	6,4	4,5

Literatur: E. PFEIFFER, Handbuch der Kaliindustrie. Braunschweig 1887. – PRECHT-EHRHARDT, Die norddeutsche Kaliindustrie 6. Aufl. Staßfurt 1906. – R. EHRHARDT, Die Kaliindustrie. Hannover 1907. – K. KUBIERSCHKY, Die deutsche Kaliindustrie. Halle 1907. – H. PRECHT, Die norddeutsche Kaliindustrie. Staßfurt 1907. – W. MICHELS und C. PRZIBYLLA, Die Kalirohsalze, ihre Gewinnung und Verarbeitung. Leipzig 1916. – A. STANGE, Illustriertes Jahrbuch der Wirtschaft und Technik im deutschen Kalisalzbergbau. Berlin 1910. – P. KRISCHE, Die Verwertung des Kalis in

Industrie und Landwirtschaft. Halle 1908. – W. FEIT, Über die Darstellung des Chlorkaliums aus Hartsalz. Halle 1909. – A. BERGE, Die Fabrikationen von Bittersalz und Chlormagnesium. Halle 1912. – L. TIETJENS und H. ROEMER, Laboratoriumsbuch für die Kaliindustrie. Halle 1910. – VAN'T HOFF, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Braunschweig 1905, 1909. – VAN'T HOFF, Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, Leipzig 1912. – C. HERMANN, Einführung in die Kaliindustrie. Halle 1925. – Derselbe, Fortschritte in der Kaliindustrie. Berlin 1927. – KRISCHE-FULDA, Das Kali. Stuttgart 1923–1928. *Kubierschky.*

Kalium, *K*, Atomgewicht 39,1, Element der einwertigen Gruppe der Alkalimetalle, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, in ganz reinem, frischem Zustande silberweiß und stark glänzend, in dünner Schicht blauviolett durchscheinend, härter als Natrium, aber weicher als Calcium oder Blei. Sublimiert setzt es sich in würfelförmigen Krystallen ab, zeigt auch auf dem Bruch entsprechende glänzende Krystallflächen. In der Kälte wird es spröde, bei Temperaturerhöhung weich und flüssig; es schmilzt bei 62,5^0 und siedet nach RUFF bei 757,5^0; die Dämpfe sind grün, in größeren Mengen violett. Sein *spez. Gew.* ist 0,8642 bei 0^0, 0,8298 beim *Schmelzp.* Die spezifische Wärme zwischen 23 und 78^0 ist 0,166, im flüssigen Zustande 0,250. Das Wärmeleitungsvermögen ist gut. Die Elektrizität leitet Kalium weniger gut als Natrium, Magnesium, Calcium, Cadmium; die Leitfähigkeit beträgt $15{,}05 \times 10^4$ bei 10^0; $6{,}06 \times 10^4$ bei 100^0 (flüssig) [*Hg* bei 0^0 $1{,}063 \times 10^4$].

Kalium ist nach Caesium und Rubidium das elektropositivste Metall (Potential – 2,925 *V*, dagegen z. B. *Mg* – 1,800 *V*). An trockener, reiner Luft bleibt es bis 65^0 unverändert; bei höherem Erhitzen verbrennt es zu K_2O und K_2O_2. An feuchter Luft oxydiert es sich schon in der Kälte zu *KOH*; daher überzieht sich frisch hergestelltes Kalium an der Atmosphäre sofort mit einer grauweißlichen Kruste. Wasser zersetzt es, schon von —100^0 ab, unter heftiger Erhitzung, in deren Verlauf der entwickelte Wasserstoff sich in Gegenwart von Luft entzündet und mit violett gefärbter Flamme verbrennt. Verdünnte wässerige Säuren wirken wie Wasser, nur noch rascher. Kalium wirkt auf Oxyde und Salze, zum Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, reduziert auch eine große Anzahl sauerstoffhaltiger Salze von Schwermetallen unter Metallabscheidung. Mit Schwefel vereinigt es sich bei gelindem Erhitzen unter Feuererscheinung. Sulfide reduziert es ähnlich wie Oxyde unter K_2S-Bildung. Beim Glühen unter Luftabschluß absorbiert es Wasserstoff und Stickstoff zu Hydrid bzw. Nitrid; mit Ammoniakgas setzt es sich zu KNH_2 und *H* um. Mit ganz trockenem Chlor reagiert es nur oberflächlich unter Bildung einer purpurroten Schicht (Kaliumsubchlorid); in feuchtem Chlorgas verbrennt es bei gewöhnlicher Temperatur mit roter Flamme zu Kaliumchlorid. Mit Brom verbindet es sich explosionsartig heftig und unter Feuererscheinung. Mit Jod vereinigt es sich schon in der Kälte unter Wärmeentwicklung. Metallhaloide werden daher beim Erhitzen oder Schmelzen mit Kalium unter Bildung des Kaliumhaloids zu Metall reduziert. Mit Phosphor im Stickstoffgas wenig erhitzt, erglüht es unter Vereinigung; dem Phosphorwasserstoff entzieht es im erhitzten Zustande den Phosphor. Schmelzendes Kalium entflammt im Acetylengas explosionsartig unter Rußabscheidung und Bildung von Acetylenkalium. Die bei der Bereitung von Kalium durch Reduktion von Pottasche mit Kohle entstehende schwarze Masse ist nach GMELIN Kohlenoxydkalium, später als Hexaoxybenzolkalium $(COK)_6$ erkannt. Mit stickstoffhaltigen organischen Stoffen geschmolzen, bildet Kalium, auch im Entstehungszustande aus Kaliumcarbonat oder Ätzkali mit Kohle, Cyankalium. Mit einigen Metallen, so mit *Li, Na, Ca, Mg, Zn, Hg, Pb, Bi, Fe,* bildet es unmittelbar durch Zusammenschmelzen oder durch Einwirken auf deren Verbindungen Legierungen, von denen die Kalium-Natrium-Legierungen, in verschiedenen Verhältnissen des Kaliums und Natriums durch Einwirkung von Natrium auf Kaliumhydroxyd oder von Kalium auf Natriumhydroxyd erhalten (JAUBERT, *D. R. P.* 122 544), in manchen Fällen Vorzüge in der Anwendung vor dem Natrium haben sollen.

Wegen seiner großen chemischen Vereinigungsfähigkeit wird Kalium unter Mineralöl (Steinöl) aufbewahrt, in kleineren Mengen auch in ausgetrockneten zugeschmolzenen Glasröhren.

Geschichtliches. Kalium war das erste Leichtmetall, dessen Darstellung gelungen ist, u. zw. war es DAVY, der es 1807 in kleinen Kügelchen dadurch erhielt, daß er mit wenig Wasser eben angefeuchtetes Kaliumhydroxyd in einer Platinschale als positiven Pol mit dem als negativer Pol dienenden Platindrahtende einer vielzelligen, hochgespannten VOLTAschen Säule berührte. Später stellten es GAY-LUSSAC und THÉNARD in größerer Menge durch Glühen von Kaliumhydroxyd mit Eisenfeile im Flintenlauf, CURAUDAU durch Glühen von Kaliumcarbonat mit Kohle (verkohltem Weinstein) dar.

Diese (rein thermische) Darstellung war weiterhin Gegenstand der Untersuchung verschiedener Forscher, wie BRUNNER, WÖHLER, MARESKA und DONNY, PLEISCHL, THOMPSON und WHITE (*D. R. P.* 43235). Auch die Vorschläge von *Griesheim* – Umsetzung der Alkalifluoride mit Calciumcarbid (*D. R. P.* 138 368) – und SPECKETER (Festschrift zu W. NERNSTS 25jährigem Doktorjubiläum, 1912, S. 424) – Reduktion des Kaliumfluorids mit Aluminium – gehören hierher. Diese Verfahren wurden späterhin noch verbessert durch Zuhilfenahme des Hochvakuums unter Abdestillation des Alkalimetalls (DE BOER und AND., *Ztschr. anorg. Chem.* **160**, 128; HACKSPILL und STAEHLING, *D. R. P.* 363 735; SOC. DE L'ELECTROCHIMIE, *F. P.* 603 825; HACKSPILL, *Helv. chim. Acta* **1928**, 1011). Im weiteren Verlauf trat aber die Darstellung des Kaliums ganz hinter die des Natriums

zurück, welche sich, zwar im allgemeinen ähnlich, als leichter durchführbar und, solange Kohle zur Reduktion der Verbindungen diente, als weniger gefährlich erwies. Daran änderte sich auch nichts, als GRÄFE und ECKHART sowie WINKLER in der Reduktion von Kaliumcarbonat mit Magnesium einen gefahrloseren Weg gezeigt hatten.

Wenn auch schon 1858 LINNEMANN auf elektrolytischem Wege Kalium aus geschmolzenem Cyankalium hergestellt hatte, so ging man doch erst mit der Ausbildung der Elektrolyse der geschmolzenen Alkalihydroxyde, zu der 1890 CASTNER (*D. R. P.* 58121) den Grund gelegt hatte, ganz zu dieser Methode über und baute sie, auch unter Benutzung anderer Elektrolyte, besonders der Chloride und Fluoride, allerdings vor allem für die Darstellung des Natriums, aus.

Von einer technischen Herstellung des Kaliums kann z. Z. kaum die Rede sein. Im wesentlichen könnten dazu die gleichen Methoden wie zur Herstellung des Natriums (s. d.) dienen, also in erster Linie die Elektrolyse des schmelzflüssigen Kaliumhydroxyds. Die Zersetzungsspannung des Kaliumhydroxyds beträgt (wasserfrei) nach Messungen von NEUMANN und BERGVE 2,15 *V* bei 390⁰. Doch bedarf es besonderer Vorkehrungen, um das einerseits sich leichter als Natrium im Bade verteilende und andererseits beim Aufsteigen an die Oberfläche an der Luft verbrennende Kalium zusammenzuhalten. Dies kann z. B. dadurch erreicht werden, daß man die behufs Erzielung großer Stromdichte drahtförmig oder (bei größeren Apparaten) stabförmig ausgebildete Kathode von oben in das Bad durch den Boden eines umgekehrt in die Schmelze eingehängten Magnesittiegels hindurch einführt, so daß sich in diesem das entstehende Kalium vor Luft geschützt ansammeln kann (s. LORENZ und CLARK, *Ztschr. Elektrochem.* **1903**, 269); in gleichem Sinne können einige der neueren Apparate, so von HULIN sowie von v. KÜGELGEN (s. Natrium), dienen. Im übrigen ist, wie bei der Elektrolyse des Ätznatrons, die Temperatur des Bades möglichst nahe über dessen Schmelzpunkt, der für Kaliumhydroxyd bei 345⁰ liegt, zu halten.

Verwendung in größerem Maßstabe hat das Kalium bisher nicht gefunden, weil es in allen wichtigeren Fällen durch das Natrium zu ersetzen ist und diesem gegenüber den Nachteil der schwierigeren Herstellung hat, wozu noch der Mehrverbrauch infolge des höheren Atomsgewichts kommt. *F. Regelsberger.*

Kaliumverbindungen. Auf ihr natürliches Vorkommen und die Rolle, welche sie im Haushalt der Natur spielen, ist bereits unter dem Stichwort Kaliindustrie eingegangen. Die nachstehende alphabetische Liste gibt an, wo die einzelnen Verbindungen abgehandelt sind.

Analytisches. Die nichtleuchtende Bunsenflamme wird durch Kaliumverbindungen violett gefärbt und gibt dann ein Spektrum, das durch eine rote und eine violette Linie gekennzeichnet ist. Zum Nachweis des Kaliums und zur Trennung von anderen Metallen dienen seine wenigen, in Wasser schwerlöslichen Verbindungen, so das Kaliumbitartrat, Kaliumplatinchlorid, kieselfluorwasserstoffsaures Kalium, Kaliumperchlorat und Kaliumkobaltnitrit.

Kaliumacetat s. Essigsäure, Bd. **IV**, 674.

Kaliumalaun, Kalium-Aluminiumsulfat, s. Aluminiumverbindungen, Bd. **I**, 268.

Kaliumantimonyltartrat, Brechweinstein, s. Weinsäure.

Kaliumarseniat s. Arsen, Bd. **I**, 592.

Kaliumbicarbonat, $KHCO_3$, bildet große, durchsichtige, schwach alkalisch reagierende Krystalle des monoklinen Systems, welche luftbeständig sind und beim Erhitzen und besonders schnell beim Kochen der wässerigen Lösung Kohlendioxyd verlieren. *D* 2,158. 100 Tl. Wasser lösen bei:

0⁰	10⁰	20⁰	30⁰	40⁰	50⁰	60⁰	70⁰
19,61	23,23	26,91	30,57	34,15	37,92	41,35	45,24 Tl. $KHCO_3$

1 Tl. $KHCO_3$ löst sich in 1200 Tl. Alkohol. Zur Darstellung behandelt man Pottasche bei 60⁰ mit Kohlendioxyd (M. GOLDSCHMIDT, *D. R. P.* 115 988), ein Prozeß, der bei Gegenwart von grob gekörnter Holzkohle besonders rasch verläuft, und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus 70—80⁰ warmem Wasser um.

Kaliumbichromat s. Chromverbindungen, Bd. **III**, 410.

Kaliumbisulfat, $KHSO_4$, krystallisiert in Rhomboedern vom *Schmelzp.* 197⁰. D^{13} 2,302. Geschmolzen und wieder erstarrt, bildet es eine harte, durchscheinende Masse.

1 Tl. Salz löst sich bei	0⁰	20⁰	40⁰	100⁰
in	2,95	2,08	1,59	0,88 Tl. Wasser.

Beim Glühen entwickelt das Salz Schwefelsäure, Schwefeldioxyd und Sauerstoff, indem es in neutrales Kaliumsulfat übergeht. Aus letzterem entsteht es durch Einwirkung überschüssiger Schwefelsäure. Es krystallisiert auch mit 1 und 11 *Mol.* H_2O.

Kaliumbisulfit s. Sulfite.

Kaliumbitartrat, Weinstein, s. Weinsäure.

Kaliumborate s. Bor und Borverbindungen, Bd. II, 558.

Kaliumbromat s. Bromverbindungen, Bd. II, 688.

Kaliumbromid s. Bromverbindungen, Bd. II, 683.

Kaliumcarbonat, Pottasche, s. Kaliindustrie, Bd. VI, 365.

Kaliumchlorat s. Chlorate und Perchlorate, Bd. III, 297.

Kaliumchlorid s. Kaliindustrie, Bd. VI, 328.

Kaliumchromalaun, Chromalaun, s. Chromverbindungen, Bd. III, 426.

Kaliumchromat s. Chromverbindungen, Bd. III, 416.

Kaliumcyanid s. Cyanverbindungen, Bd. III, 477.

Kaliumeisensulfat, Eisenalaun, s. Bd. IV, 325.

Kaliumferricyanid s. Cyanverbindungen, Bd. III, 492.

Kaliumferrocyanid s. Cyanverbindungen, Bd. III, 491.

Kaliumfluorid s. Fluorverbindungen, Bd. V, 409.

Kaliumhydroxyd, Kalihydrat, Ätzkali, s. Kaliindustrie, Bd. VI, 367.

Kaliumjodat s. Jodverbindungen, Bd. VI, 290.

Kaliumjodid s. Jodverbindungen, Bd. VI, 291.

Kaliummagnesiumsulfat s. Kaliindustrie, Bd. VI, 607.

Kaliummetabisulfit s. Sulfite und Bisulfite.

Kaliummolybdat s. Molybdänverbindungen.

Kaliumnitrat, Kalisalpeter, s. Kaliindustrie, Bd. VI, 368.

Kaliumnitrit, KNO_2, bildet undeutliche, gelbliche, wasserfreie, sehr zerfließliche Krystalle, die sich in $^1/_3$ Tl. Wasser lösen, während sie in Alkohol unlöslich sind. Die wässerige Lösung ist unbeständig. Zur Darstellung trägt man in geschmolzenen Salpeter unter gutem Umrühren die doppelte Menge Blei ein, löst die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser, fällt Bleiverbindungen mit CO_2 als Bleicarbonat aus, neutralisiert scharf mit verdünnter Salpetersäure, entfernt auskrystallisierten Salpeter, dampft zur Trockne und schmilzt schließlich die Salzmasse zusammen. Im großen stellt man Kaliumnitrit dar, indem man über ein bis zum Sintern erhitztes, inniges Gemisch von KNO_3 und gebranntem Kalk Schwefeldioxyd leitet: $KNO_3 + CaO + SO_2 = KNO_2 + CaSO_4$ (GEBR. FLICK, *D. R. P.* 117 289) oder indem man auf ein Gemisch von KNO_3 und KOH bei 320–420° wasserfreies Sulfit einwirken laßt (Chem. Fabr. Grünau, LANDSHOF & MEYER, *D. R. P.* 138 029; s. auch *D. R. P.* 160 671). Das Handelsprodukt ist höchstens 90%ig. Es enthält als Verunreinigungen Salpeter, ferner freies Alkali, Pottasche und Kaliumsulfat. Es diente früher an Stelle des Natriumnitrits zur Herstellung von Azofarbstoffen.

Die Doppelverbindung von Kaliumnitrit mit Kobaltnitrit, $Co(NO_2)_3 \cdot 3\, KNO_2 + xH_2O$, ein schwerlösliches, gelbes, krystallinisches Pulver, dient zur Trennung des Kobalts von Nickel

Kaliumoxalate s. Oxalsäure.

Kaliumperborate s. Bor und Borverbindungen, Bd. II, 567.

Kaliumpercarbonat s. Percarbonate.

Kaliumperchlorat s. Chlorate und Perchlorate, Bd. III, 304.

Kaliumpermanganat s. Manganverbindungen.

Kaliumphosphate s. Phosphorsäure.

Kaliumplatinchlorid s. Platinverbindungen.

Kaliumpyrosulfat, $K_2S_2O_7$, krystallisiert in feinen Nadeln vom *spez. Gew.* 2,277. Aus der gerade nötigen Menge heißen Wassers krystallisiert es unverändert aus, während es bei längerem Stehen seiner Lösung in Kaliumbisulfat übergeht. Bei 600° zerfällt es in Kaliumsulfat und Schwefelsäureanhydrid, aus denen es durch Zusammenschmelzen dargestellt wird.

Kaliumquecksilberjodid s. Jodverbindungen, Bd. VI, 295.

Kaliumrhodanid s. Cyanverbindungen, Bd. III, 499.

Kaliumsulfat s. Kaliindustrie, Bd. VI, 361.

Kaliumsulfit s. Schwefeldioxyd.

Kaliumsulfurete, Kaliumsulfide, Schwefelleber, werden hergestellt, indem man ein gesiebtes Gemisch von 2 Tl. Kaliumcarbonat und 1 Tl. Schwefel in einem geräumigen Tiegel so lange erhitzt, bis die Masse aufhört zu schäumen und eine herausgenommene Probe sich ohne Abscheidung von Schwefel fast klar in Wasser löst. Überhitzung ist zu vermeiden, da sonst viel Kaliumsulfat entsteht. Die Masse wird ausgegossen, nach dem Erstarren in Stücke zerschlagen und sofort in trockene, gut schließende Gefäße eingefullt. Lederbraune, später gelbgrüne Stücke, die schwach nach Schwefelwasserstoff riechen. Schwefelleber dient für Schwefelbäder, Bd. II, 54, und zur Schädlingsbekämpfung s. d.

Kaliumnatriumtartrat, Seignettesalz, s. Weinsaure.

Kaliumwolframate s. Wolframverbindungen.

Kaliumxanthogenat s. Xanthogensäure. *Ullmann.*

Kalk s. Bd. III, 51 und Mörtel.

Kalksandstein s. Kunststeine.

Kalkstickstoff ist Calciumcyanamid, s. Bd. III, 1.

Kallikrein (Kreislaufhormon F. K.) (*I. G.*) ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein inneres Sekret der Bauchspeicheldrüse, grundsätzlich vom Insulin verschieden. Das Kreislaufhormon wird in großem Überschuß im Körper gebildet und dauernd im normalen Harn ausgeschieden.

Es ist gegen chemische und physikalische Einflüsse sehr empfindlich, wird bei 60° vollkommen zerstört, ebenso bei längerer Einwirkung stark verdünnter Säuren und Basen. Es hat keinen Einfluß auf den Blutzucker wie das Insulin. Intravenös zeigt es eine anregende, regularisierende Wirkung auf die Herztätigkeit bei gleichzeitiger Frequenzerhöhung. Toxische Wirkungen sind nicht zu beobachten. Das Hormon wird nach Einheiten eingestellt, wobei eine Einheit diejenige Dosis darstellt, die in einer bestimmten Menge einer großen Durchschnittsprobe Ausgangssubstanz am Hund eine bestimmte Wirkung auf Herz und Blutdruck ausübt. Klinische Anwendung bei Hypotonie, Angiospasmen, Angina pectoris, klimakterischen Beschwerden, Extremitäten-Gangrän. Ampullen à 1,0 cm^3 zu 2 Einheiten. *Dohrn.*

Kalomel s. Quecksilberverbindungen.

Kaltasphalt ist die handelsübliche Bezeichnung für Emulsionen bzw. Suspensionen von Asphalt in Wasser. Der Name ist irreführend und anscheinend dadurch entstanden, daß diese Suspensionen im kalten Zustande angewendet werden, zum Unterschied von gewöhnlichem Asphalt, der heiß aufgetragen werden muß. Während bei der Heißanwendung des Asphaltes die Trockenheit des Untergrundes Vorbedingung ist, da sonst der Asphalt nicht haftet, läßt sich Kaltasphalt auch auf feuchte Unterlagen aufbringen, und hierdurch ist die Möglichkeit der bituminösen Behandlung von Straßen außerordentlich erweitert worden. Infolge der Tatsache, daß die Asphaltsuspensionen auch im kalten Zustande flüssig sind, ist man bei ihrer Anwendung auch von Heizkesseln und Schmelzpfannen sowie von Heizmaterial unabhängig, und infolge der dünnflüssigen Beschaffenheit der Suspensionen lassen sie sich auch besser verteilen als der im geschmolzenem Zustande immer noch ziemlich zähflüssige Asphalt. Die Kenntnis davon, daß man Asphalt in Wasser durch geeignete Maßnahmen verteilen kann, ist schon alt (vgl. *D. R. P.* 143 620 von CHEM. FABRIK FLÖRSHEIM, *D. R. P.* 170 133 von MANN), aber erst der neuesten Zeit blieb es vorbehalten, die Asphaltsuspensionen in größerem Maßstabe herzustellen und anzuwenden, indem man die Methoden der Herstellung vereinfachte, die Bedingungen, die an eine gute Asphaltsuspension zu stellen sind, durch ihren praktischen Gebrauch kennenlernte, und vor allem dadurch, daß infolge der außerordentlichen Steigerung des Kraftfahrwesens in allen Ländern ein Bedürfnis für Straßen geschaffen worden war, die staub- und schlammfrei sind und ihre glatte Oberfläche ohne Bildung von Schlammlöchern für längere Zeit bewahren. Es handelte sich also meist darum, die vorhandenen alten Makadamstraßen dem neuen Verkehrsmittel anzupassen, was in einfacher Weise und mit verhältnismäßig wenigen Kosten durch die Anwendung der Asphaltemulsion geschehen kann.

Darstellung. Die Konsistenz des gewöhnlich verwendeten Asphaltes von etwa 25—30° *Schmelzp.* nach KRÄMER und SARNOW (s. Bd. I, 647) kann nur als eine Übergangsstufe vom flüssigen zum festen Zustande angesehen werden, da

ja Asphalt überhaupt keinen richtigen *Schmelzp.* hat, sondern nur eine viscose Flüssigkeit darstellt (vgl. Asphalt-Teerind. Ztg. **1926**, 800). Daß man Asphalt im flüssigen Zustande durch Rühren in Wasser verteilen kann, ist bekannt, ebenso aber auch, daß er beim Aufhören des Rührens wieder zusammenfließt. Man muß also sorgen, daß die feinverteilten Asphaltkügelchen sich nicht wieder vereinigen. Das kann durch gewisse Zusatzstoffe geschehen, wie z. B. Seifen. Die emulgierende Wirkung der Seifen auf Flüssigkeiten, die sich normalerweise nicht dauernd im Wasser verteilen lassen, ist ja schon vom Waschprozeß her bekannt. Man kann auf diese Weise mit Öl beschmutzte Gegenstände mit Wasser reinigen, in dem ja Öl an sich nicht löslich ist, weil die Seife das Öl in eine Emulsion überführt. Die Anwendung der Seife kann auf verschiedene Weise geschehen, entweder daß man den zu emulgierenden Asphalt im geschmolzenen Zustande mit einer seifenbildenden Säure, z. B. Ölsäure, versetzt und ihn dann mit einer heißen, wässerigen Alkalilauge mischt oder daß man direkt Seifenlösung verwendet; doch erfolgt im letzteren Falle die Emulgierung schwieriger und erfordert die Anwendung sehr schnellaufender Rührwerke, z. B. Kolloidmühlen oder Turbomischer, während bei der Verseifung während des Emulgierungsvorganges auch langsamlaufende Rührwerke genügen. Eine solche Verseifung während des Emulgierungsvorganges ist z. B. in den *D. R. P.* von WALLBAUM 248 084 und 248 793 beschrieben, die Anwendung von Kolloidmühlen zur Herstellung von Emulsionen in den PLAUSONschen Patenten 385 860 und 390 434. Auch diese beiden Verfahren lieferten jedoch kein Produkt, das den praktischen Ansprüchen genügt. Beim ersten war viel zu viel Emulgator (25%) nötig, beim zweiten konnte man nur Bitumendispersionen von 10—20% Gehalt erzeugen, und nur durch Huminsäurezusatz kam man bis auf 40%. Erst in neuester Zeit, etwa seit dem Jahre 1924, haben die bituminösen Emulsionen begonnen eine größere Rolle zu spielen, nachdem man die Schwierigkeiten ihrer Herstellung überwunden hatte, soweit es sich um technisch brauchbare Produkte handelte. Ein Vorläufer der Anwendung der Bitumenemulsion war die von RASCHIG angegebene Herstellung und Verwendung des Kitons, *D. R. P.* 216 212 und 244 307, einer Teersuspension, die mit Hilfe von Ton erzeugt wurde. Die erste Asphaltemulsion, die in England und in den nächsten Jahren auch in Deutschland erzeugt und verwendet wurde, war das sog. Colas (aus cold asphalt = Kaltasphalt), das durch Auflösen von etwa 4 Tl. Ölsäure in 100 Tl. Asphalt (Destillationsrückstand von mexikanischem Erdöl) und Verseifen mit einer verdünnten wässerigen Alkalilauge in der Hitze (*E. P.* 202 021, 202 231, 202 235, *D. R. P.* 470 306) hergestellt wurde. An die Stelle der Ölsäure können auch andere Säuren von ähnlicher Wirkung, wie Harzsäuren (*E. P.* 252 260), Naphthen- und Naphthensulfosäuren, treten (*E. P.* 233 784), auch Proteine unter gleichzeitiger Verwendung von Alkalien (*E. P.* 230 177) und sulfurierte fette Öle (*E. P.* 236 641). MONTGOMERIE fand, daß man den Asphalt auch durch Alkalilösung allein in der Hitze emulgieren kann (*F. P.* 588 886, *E. P.* 226 032). Die Wirkung der Alkalilösung beruht in diesem Falle darauf, daß im gewöhnlichen Erdölasphalt, namentlich dem aus Mexiko- und Venezuelaöl erzeugten, schon geringe Mengen von organischen Säuren (Asphaltogensäuren) von noch nicht aufgeklärter Natur enthalten sind (etwa bis 0,3%), die mit dem Alkali unter Bildung von emulgierend wirkenden Substanzen reagieren und den Asphalt in Suspension bringen und halten (*D. R. P.* 499 713). Eine besonders gute Wirkung des Alkalis, die die Anwendung von weiteren Stabilisierungsmitteln, wie Seifen, Leim u. dgl., unnötig macht, soll erzielt werden, wenn man einen Teil der schon erzeugten Emulsion im Rührwerk läßt und in diese Emulsion unter Umrühren den geschmolzenen Asphalt und die heiße Alkalilösung einlaufen läßt. Die nach dem ersten Verfahren hergestellte Emulsion kommt in Deutschland unter dem Namen Colfix, die zweite unter dem Namen Bitumuls in den Handel. Außerdem gibt es noch eine große Anzahl anderer Emulsionen, die aber im wesentlichen alle nach demselben Verfahren hergestellt werden, nämlich Asphalt, gewöhnlich

Petrol-Asphalt von etwa 25—30° Erweichungspunkt, nach KRÄMER-SARNOW mit Hilfe von Seifenlösungen oder Alkalien zu emulgieren. Viele Verfahren bedienen sich zu diesem Zwecke schnellaufender Rührwerke oder direkt der Kolloidmühlen (HURREL-Mühlen der MASCHINENFABRIK W. G. SCHRÖDER NCHF. A. G., Lübeck). Manche der Herstellungsverfahren greifen in schon bestehende Patente ein. In ihrer Qualität unterscheiden sie sich, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nicht wesentlich von anderen, sofern sie von gleichen Qualitäten des Petrol-Asphalts als Ausgangsmaterial ausgehen. Es seien aus der großen Zahl dieser Emulsionen, außer dem schon genannten Colas, Colfix und Bitumuls noch die Emulsionen Coldmex, Kaltas, Colzuma, Webas, Emas, Cowabit, Solutol, Bimoid, Euphalt, Emulbit genannt. Die schematische Darstellung einer Fabrik zur Herstellung von Asphaltemulsionen mit Hilfe einer Kolloidmühle zeigt die Abb. 122. Als bituminöses Ausgangsmaterial dient in der Regel ein weicher Asphalt, wie er aus stark asphaltischem Erdöl gewonnen wird, von einer Konsistenz, die etwa der Handelsware Spramex entspricht und die einen *Schmelzp.* von 25 bis 30° nach KRÄMER und SARNOW und eine Penetration (s. Bd. **I**, 648) von etwa 150 bis 200° bei 25° zeigt. Die Emulgierung vollzieht sich bei den meisten Verfahren fast momentan und erfordert selbst beim diskontinuierlichen Arbeiten nur ein Rühren von wenigen Minuten. Die so erhaltene Emulsion sieht etwa schokoladebraun aus. Die Asphaltteilchen sind darin sehr fein verteilt (Abb. 123) und dürfen sich auch beim Stehen oder längeren Lagern und beim Transport nicht wieder von selbst vereinigen. Der Gehalt an Asphalt beträgt bei den üblichen Handelsmarken etwa 50—60%. Erst bei der Anwendung soll die Emulsion ihren Asphaltgehalt abscheiden. Das kann auf zweierlei Weise geschehen. Einmal durch Verdunsten der wässerigen Emulgatorlösung oder dadurch, daß die wässerige Lösung durch Capillarwirkung z. B. der Straße aufgesaugt wird und die Asphalthaut zurückbleibt. Die letztere Spaltung ist die wünschenswertere, weil dann nämlich die Emulgatorlösung im Erdboden verschwindet und nicht mehr in der Lage ist, unter Einwirkung der Nässe und des Verkehrs den Asphalt wieder zu emulgieren, während beim Verdunsten der Emulgator zum Teil in dem Asphalt zurückbleibt, wodurch die Gefahr entsteht, daß bei sehr nassem Wetter der Asphalt wieder löslich werden könnte. Der Zerfall soll auf der Straße nach Anwendung der Emulsion möglichst schnell vor sich gehen. Manche Emulsionen zerfallen aber ziemlich langsam, und man hat deshalb in solchen Fällen schon vorgeschlagen, die Emulsionen durch Zusatz

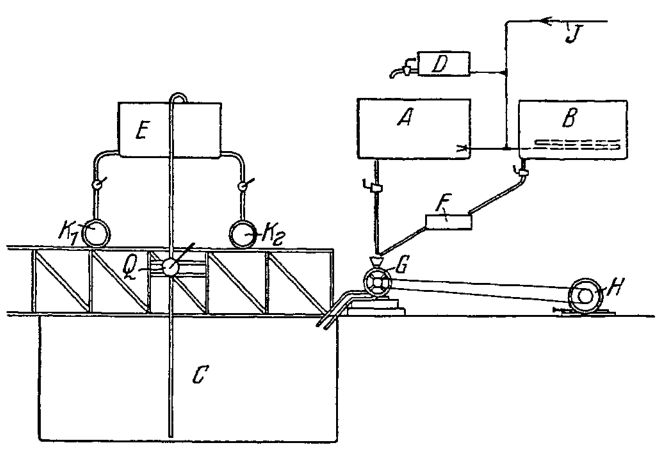
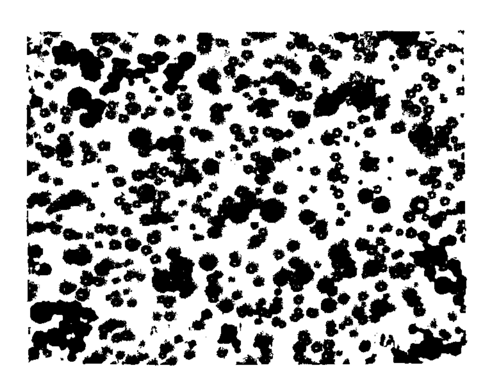


Abb. 122. Anlage zur Herstellung von Asphaltemulsion. *A* Reservoir für Seifenwasser, *B* Reservoir für Asphalt, *C* Sammelbehälter für die fertige Emulsion, *D* Seifenlösung, *E* Abfülltank für fertige Emulsion, *F* Sieb, *G* HURRELL-Homogenisiermaschine, *H* Motor, *J* Heizdampt, K_1 K_2 Fässer für fertige Emulsion, *Q* Handpumpe.


Abb. 123. Mikroskopisches Bild einer Kaltasphaltemulsion.

von Säuren oder Salzen zu zerlegen. Man kann ohne weiteres durch geeignete Wahl der Emulgatoren Asphaltemulsionen herstellen, die sehr leicht zerfallen, doch sind sie dann auch nur begrenzt lager- und versandfähig. Die sehr lagerbeständigen zerfallen wieder sehr schwer, und das Wesentliche ist bei der Herstellung also, zwischen beiden Extremen die richtige Mitte zu finden.

Die Anwendung der Asphaltemulsion besteht einmal im Überziehen von gewöhnlichen Makadamstraßen mit einem Überzug von Asphalt. Die Straße wird dadurch staubfrei, bei Nässe schlammfrei und wird vor allem durch die Bereifung der Kraftverkehrzeuge nur wenig angegriffen, während die gewöhnlichen wassergebundenen Makadamstraßen dagegen sehr empfindlich sind und bei regem Verkehr in kurzer Zeit zerstört werden. Nur durch Anwendung der bituminösen Emulsionen ist es gelungen, das deutsche Straßennetz von Makadamstraßen zu konservieren, ehe es ganz zerstört war, und man kann nun in Ruhe darangehen, entweder die Straße durch weitere Überzüge dauernd zu schützen oder die Straße durch einen anderen, dem Verkehr gewachsenen Belag, wie Walzasphalt oder Kleinpflaster, zu schützen. Man kann zwar einen ähnlichen Erfolg auch durch Überziehen der Straßen mit geschmolzenem Asphalt oder Teer erreichen, doch ist man bei unserem Klima zu sehr vom Wetter abhängig, da die Vorbedingung für die letztere Behandlungsweise ist, daß die Straße trocken ist. Vor der Behandlung der Straße mit der Emulsion muß sie frei von Staub, losen Steinen und Straßenschmutz sein. Sie ist deshalb entweder scharf zu kehren oder noch besser, wo es möglich ist, zu waschen, bis alle losen Teile entfernt sind. Dann gibt man entweder mit Kannen einen Überguß von 2—3 *l* Emulsion auf 1 m^2 oder arbeitet bei größeren Ausführungen mit Drucktankwagen, die die Emulsion auf die Straße aufsprühen. Dann gibt man etwa 1 *cm* hoch feinen Steinsplitt von 0,5—1 *cm* Größe darauf und übergibt dann die Straße gleich dem Verkehr. Wenn möglich, soll der Steinsplitt eingewalzt werden, doch ist das nicht absolut nötig. Nach etwa 1 Woche wird der Überschuß des Splitts wieder abgekehrt und kann wieder verwendet werden. Nach einigen Monaten wird dann ein zweiter Aufguß von Emulsion gemacht. Der Splitt muß sauber, frei von Staub und Lehm sein und möglichst aus einem Gestein bestehen, das beim Zermahlen oder beim Zerfall keine tonigen Anteile liefert. Gut bewährt haben sich Quarz, Basalt, Grünstein, Granit, auch harter Kalkstein Bei einer anderen Anwendungsweise der Asphaltemulsionen wird die Straße bei Neuschüttungen mit der Emulsion getränkt. Eine solche Behandlung hält natürlich viel länger als eine bloße Oberflächenbehandlung. Das auf die Straße aufgeschüttete Steinmaterial wird mit etwa 7—10 *l* Emulsion, je nach der Schichtdicke der Straße, getränkt, mit feinerem Steinmaterial überdeckt, gewalzt, und auf diesen Unterbau kommt dann noch ein Anstrich nebst einer Verschlußdecke von Splitt. Ein drittes Verfahren, das sog. Mischverfahren, befindet sich noch im Zustande des Großversuches. Hier werden alle Straßenbaumaterialien, Stein und Sand, auf dem Bauplatz mit der Emulsion gemischt und das fertige Gemisch dann auf die Straße aufgebracht. Hier kommt es natürlich darauf an, daß die Emulsion ihren Asphalt nicht eher abscheidet, als bis das Gemisch auf der Straße ausgebreitet ist; man muß also für solche Zwecke eine langsam abbindende Emulsion verwenden. Das geschieht dadurch, daß man der Emulsion verdickende Substanzen, wie Leim, zumischt. Erwähnt seien, obwohl nicht zu den Kaltasphalten gehörend, Produkte, die unter dem Namen Arcit, Teramouls seit einiger Zeit im Handel sind und ebenfalls im Straßenbau Verwendung finden. Die Produkte werden z. B. gemäß *F. P.* 613 084 derart hergestellt, daß man Steinkohlenteerrückstände und Petrolasphalt mit wenig Anthracenöl (um den *Schmelzp.* herunterzudrücken) und Emulgierungsmittel (Kaliseife) mischt. Diese Produkte werden am Verbrauchsort geschmolzen und mit Wasser emulgiert, wobei eine geringe Rührung genügt. Die erhaltenen Emulsionen werden dann bei 60—80° auf die Straße aufgetragen.

Prüfung. Die Ansprüche, die man an eine Emulsion zu stellen hat, hat man erst im Laufe der letzten Jahre kennengelernt; einheitliche Vorschriften darüber existieren nicht. Verschiedene Vorschriften finden sich niedergelegt in den VDI-Normen 1995 und 1996, aufgestellt vom Hauptausschuß der Zentralstelle für Asphalt- und Teerforschung, sowie in den Vorschriften des deutschen Straßenbauverbandes. Es wird verlangt, daß die Emulsion nicht weniger als 50% Trockensubstanz (Asphalt) enthält, daß sie lagerbeständig ist, daß sich ein etwaiger Bodensatz wieder verrühren läßt, daß sie leicht auf der Straße zerfällt und nicht durch Gefrieren zerstört wird. Die Bestimmung des Bitumens geschieht dadurch, daß man das Wasser entweder durch Abdampfen bei 105° bestimmt oder durch Destillation mit Xylol ermittelt. In dem Asphalt ist natürlich auch der Emulgator, soweit er nicht flüchtig ist wie z. B. NH_3, enthalten. Die Art des Emulgators ermittelt man dadurch, daß man aus der Emulsion durch Alkohol das Bitumen ausfällt, die abgesetzte Lösung filtriert, den Alkohol und das Wasser verdampft und den Rückstand prüft. Meist wird es Seife sein oder die Verbindung der Asphaltogensäuren mit dem Alkali, das zum Emulgieren gedient hat, in seltenen Fällen Sulfitablauge oder Wasserglas. Daneben sind oft als Stabilisierungsmittel organische Kolloide, wie Stärke, auch Leim, enthalten, auf die man zu prüfen hat. Die Prüfung des abgeschiedenen Asphaltes erfolgt, nachdem er durch Erhitzen entwässert und vom Alkohol befreit ist, nach den in Bd. I, 647 beschriebenen Methoden.

Wirtschaftliches. Der Versand der Emulsion erfolgt in der Regel in Holzbarrels, in Blechbehältern aus dünnem Wellblech, die nur einmal benutzt werden, oder auch in Kesselwagen, teils Straßentankwagen, teils Eisenbahnkesselwagen, die am Bestimmungsort in Straßentankwagen entleert werden. Bei Frost kann man wegen des Einfrierens die Emulsion nicht versenden. Der Gebrauch hat ständig zugenommen. Das Hauptverwendungsland ist z. Z. wohl Deutschland, das die Produktion Englands, woher das Verfahren gekommen ist, überholt hat. Es wurden in Deutschland schätzungsweise im Jahre 1929 170 000 *t* Asphaltemulsion verwendet, nachdem erst im Jahre 1925 mit der Anwendung begonnen worden ist. Die Preise sind sehr gesunken. Während im Jahre 1925 die Emulsion etwa 25 M. für 100 *kg* netto gekostet hat, ist der Preis jetzt auf etwa 15 M. gesunken. Eine Einfuhr von Emulsion in oder von anderen Ländern kommt in der Regel nicht in Frage, vor allem wegen der Frachtverhältnisse, da ja immer etwa 50% Wasser in der Emulsion mit verfrachtet werden müssen und es sich mehr lohnt, im Lande des Verbrauches aus gekauftem Asphalt die Emulsion herzustellen.

Literatur: KOEHLER-GRAEFE, Chemische Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. II. Aufl., S. 251. — SCHEUERMANN, Zur Frage der Kaltasphaltierungen. Allgemeiner Industrieverlag 1926. — ABRAHAM, Asphalt and allied substances. Verlag van Nostrand, New York 1920, S. 354 ff. — LIESEGANG, Kolloidchemische Technologie. Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927, darin Artikel von A. VON SKOPNIK, S. 309 ff. — E. FISCHER, Die natürlichen und künstlichen Asphalte und Peche. Verlag von Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1928, S. 47 und Patentverzeichnis. — E. NEUMANN, Der neuzeitliche Straßenbau. Verlag Springer, Berlin 1927, S. 220. — KERKHOF, Asphalt- und Teerstraßen. III. Aufl., Verlag Springer, Berlin 1929, S. 71. — VESPERMANN, Vor- und Nachteile neuzeitlicher Straßenbefestigungen sowie ihr Anwendungsgebiet. Allgemeiner Industrieverlag, Berlin 1928, S. 35 ff. — OTTO LANGE, Technik der Emulsionen. Verlag Springer, Berlin 1929 — ALADIN (Pseudonym!), Technisch verwendbare Emulsionen. Allgemeiner Industrieverlag, Berlin 1928, enthält ein ausführliches Verzeichnis der deutschen und ausländischen Patentliteratur. *Graefe.*

Kälteerzeugung und Kälteverwendung. Um Körper zu kühlen bzw. die bei einem Vorgang entstehende Wärme abzuführen, braucht man Kühlmittel, d. h. Stoffe — im allgemeinen Flüssigkeiten —, deren Temperatur niedriger ist als die der zu kühlenden Körper. Solche Kühlmittel stehen als Luft und Wasser in großer Menge und zu sehr geringem Preise fast überall zur Verfügung. Mit ihnen kann man nahezu unbegrenzte Wärmemengen wegschaffen. Doch ist die Möglichkeit der Verwendung dieser so billigen Stoffe begrenzt durch ihre verhältnismäßig hohe Temperatur, und wenn man von Kälteerzeugung spricht, so denkt man im allgemeinen an Erzeugung von Temperaturen, die unter der normalen Temperatur des Wassers, also unter $+10^0$, liegen. Die Erzeugung von Kälte in diesem Sinne erfolgt 1. durch Lösen von Salzen, 2. durch Schmelzen fester Körper, 3. durch Verdampfen von Flüssigkeiten, 4. durch Ausdehnung von Gasen unter Leistung von Arbeit. Die beim Vermischen zweier Flüssigkeiten entstehende Abkühlung ist nur in sehr wenigen Fällen geeignet, eine genügende Absenkung der Temperatur herbeizuführen.

Wenn es sich um Erzeugung geringer Kältemengen handelt, ist es wirtschaftlich, die benutzten Chemikalien verlorenzugeben, sofern sie sich nicht in sehr einfacher Weise wiedergewinnen lassen. Handelt es sich aber um industrielle Verwertung der Kälte, also um dauernde Erzeugung erheblicher Kältemengen, so ist die Wiedergewinnung der Stoffe eine unbedingte wirtschaftliche Notwendigkeit, die zur Verwendung von Kältemaschinen führt.

Geschichtliches. Während die Verwendung von Eis zu Kühlzwecken uralt ist, ist die Kühlung durch Maschinen erst in neuerer Zeit ausgeführt worden, u. zw. hat sie sich in engem Zusammenhange mit der wissenschaftlichen Erkenntnis vom Wesen der Wärmevorgänge entwickelt. Die erste

Kaltluftmaschine nach GORRIE wurde 1849 in England ausgeführt, entsprach den praktischen Bedürfnissen jedoch wenig. Ihre Mangel veranlaßten W. SIEMENS zu einer genauen Untersuchung, und in seinem Bericht gab er eine Reihe grundlegender Verbesserungen an. 1862 baute KIRK seine geschlossene Kaltluftmaschine als Umkehrung der STIRLINGschen Heißluftmaschine und erreichte mit ihr recht ansehnliche Ergebnisse. 1873 entstand die BELL-COLEMAN-Maschine – eine offene Kaltluftmaschine mit Expansionszylinder –, deren Konstruktion auf eine Anregung von Lord KELVIN zurückzuführen ist und die einige Verbreitung fand. Zu einer bedeutenden Entwicklung aber gelangte die Kaltluftmaschine aus inneren Gründen überhaupt nicht; eine solche war vielmehr den Kaltdampfmaschinen vorbehalten. Diese traten zuerst als Absorptionsmaschinen, mit Schwefelsäure arbeitend, auf, die von CARRÉ 1867 vorgeschlagen wurde. Sie haben eine wirtschaftliche Bedeutung nicht erlangt, da sie nur für ganz kleine Leistungen brauchbar sind, werden aber immer noch hergestellt. Erst als CARRÉ das Ammoniak als Kältemittel und Wasser als Absorptionsmittel einführte, war es möglich, größere Leistungen zu erzielen, die die Industrie benötigte. Diese Ammoniakabsorptionsmaschine wurde von einer Reihe von Erfindern, besonders von HABERMANN, in Einzelheiten verbessert und hat namentlich in England und Amerika ziemliche Verbreitung gefunden. Eine völlige Umgestaltung und wesentliche Erhöhung der Leistungsfähigkeit dieser Maschinengattung ist aber erst durch Einführung der ALTENKIRCHschen Vorschläge zur Beseitigung der nichtumkehrbaren Vorgänge zu erwarten. In neuerer Zeit findet die Absorptionsmaschine für kleinste Leistungen vielfache Anwendung, u. zw. in der von E. RUMPLER in Deutschland eingeführten Form mit wechselndem Betrieb. Auch als Maschine mit gleichbleibendem Betrieb wird sie für den gleichen Zweck in allerneuester Zeit angewandt, nachdem es gelungen ist, ohne Ammoniakpumpe auszukommen. Diese Entwicklung beruht auf den Arbeiten von GEPPERT, ALTENKIRCH, V. PLATEN und MUNTERS und ist noch nicht abgeschlossen. Auch für große Kälteleistungen findet die Absorptionsmaschine gegenwärtig wieder dort Anwendung, wo Abwärme kostenlos zur Verfügung steht, z. B. in Gasanstalten. Ihre große wirtschaftliche Bedeutung verdankt die Kälteindustrie den Arbeiten von C. v. LINDE, der 1874 die Ammoniakverdichtungsmaschine in ihrer jetzigen Gestalt einführte und durch sorgfältigste Durcharbeitung der Einzelheiten der Maschine sowie der Apparate zur Kälteverwendung die hohe Wirtschaftlichkeit und Betriebssicherheit schaffte, die zu einer weitgehenden Anwendung unbedingt erforderlich ist. Die Kohlensäureverdichtungsmaschine ist von LINDE 1881 eingeführt und besonders von WINDHAUSEN seit 1886 zur Entwicklung gebracht worden, während die Schwefligsäuremaschine mit dem Namen RAOUL PICTET verknüpft ist, der 1875 mit seiner Konstruktion hervortrat. Die weiteste Verbreitung haben die Ammoniakverdichtungsmaschinen gefunden, dann kommen in weitem Abstande die anderen Bauarten.

I. Kälteerzeugung ohne Verwendung von Maschinen.

Sie kann erfolgen: *a)* durch Lösen von Salzen (und Flüssigkeiten), *b)* durch Schmelzen fester Körper, *c)* durch Verdunsten flüchtiger Substanzen.

a) Kälteerzeugung durch Lösen von Salzen. Beim Lösen von Salzen in Wasser wird die Lösungswärme gebunden und dadurch die Flüssigkeit abgekühlt. Hierbei ist die tiefste erreichbare Temperatur und ebenso die Wärmeaufnahmefähigkeit bei dieser Temperatur abhängig von der Ausgangstemperatur der Stoffe. Je schneller die Auflösung des Salzes erfolgt, umso größer ist die Temperaturerniedrigung; deshalb verwendet man für Kältemischungen solche Salze, die sich reichlich und rasch lösen, und mischt sie in gepulvertem Zustande schnell mit Wasser. Benutzt man Eis oder Schnee oder Hydrate (z. B. $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$), so ist die Wirkung noch größer, weil dann außerdem viel Wärme durch Übergang des Wassers aus dem festen in den flüssigen Zustand gebunden wird (s. Tabellen S. 389).

Manche Flüssigkeiten ergeben bei ihrer Mischung eine Temperaturabsenkung, die sehr weit getrieben werden kann, wenn man die zuströmenden Flüssigkeiten durch die abströmenden vorkühlt. Nach JACQUES DUCLAUX (La Revue Générale du Froid 4, 2 [1912]) kann man durch Mischen von Aceton und Schwefelkohlenstoff bei einer Außentemperatur von $+20^0$ eine Temperatur der Mischung von -44^0 erreichen. Beim Vermischen von festem Kohlendioxyd mit Äther erhält man -80^0, mit Aceton sogar -110^0 (MOISSAN, *Bull. Soc. chim. France* [3] 27, 420 [1902]). Die hier angegebenen Verfahren kommen nur für Erzeugung sehr kleiner Kälteleistungen in Frage.

b) Kälteerzeugung durch Schmelzen fester Körper. In sehr großem Maßstabe wird das Eis zur Kühlung von Räumen und von Flüssigkeiten verwendet, da es im allgemeinen billig ist und 1 *kg* Eis beim Schmelzen 79,7 *Kcal.* bindet. Man unterscheidet Natureis und Kunsteis. Ersteres bildet sich bei andauerndem Frost auf Seen und Flüssen, wird geerntet und den Sommer über in gut isolierten Lagerräumen aufbewahrt, letzteres wird durch Kältemaschinen erzeugt. Man bezeichnet die Eissorten auch nach ihrem Aussehen und nach der Behandlung des zur Eis-

bereitung verwendeten Wassers, wie folgt: Matteis oder Trübeis, Klareis, Krystalleis, entkeimtes Eis. Wenn es sich um Natureis handelt, wird das Wort Natur vorgesetzt, z. B. Natur-Krystalleis, sonst nimmt man an, daß Kunsteis gemeint ist.

Kältemischungen aus einem Salz und Wasser bzw. Schnee

	Temperatur sinkt	
	von Grad	bis Grad
Auf 100 Tl. Wasser		
Natriumchlorid . . . . 36 Tl.	12,6	10,1
Natriumsulfat, kryst. . . 20 „	12,5	5,7
Kaliumnitrat . . . . . 16 „	13,2	3,0
Kaliumchlorid . . . . 30 „	13,2	0,6
Ammoniumcarbonat . . 30 „	15,3	3,2
Ammoniumchlorid . . 30 „	13,3	− 5,1
Natriumnitrat . . . . . 75 „	13,2	− 5,3
Natriumthiosulfat, kryst. 110 „	10,7	− 8,0
Calciumchlorid, kryst. . 250 „	10,8	−12,4
Ammoniumnitrat . . . 60 „	13,6	−13,6
Ammoniumrhodanid . . 133 „	13,2	−18,0
Auf 100 Tl. Schnee:		
Kaliumchlorid . . . . . 30 Tl.	—	−10,9
Ammoniumchlorid . . 25 „	—	−15,4
Ammoniumnitrat . . . 45 „	—	−16,7
Natriumnitrat . . . . . 50 „	—	−17,7
Natriumchlorid . . . . 33 „	—	−21,3
Calciumchlorid, kryst. . 143 „	—	−50

Kältemischungen aus 2 Salzen und Wasser bzw. Schnee nach BRENDEL.

			Temperatur sinkt	
			von Grad	bis Grad
Auf 100 Tl. Wasser.				
NH_4Cl	29 Tl. + KNO_3	18 Tl.	15	−10,6
„	27 „ + „	15 „	5	−17,4
„	22 „ + $NaNO_3$	51 „	15	− 9,8
„	20 „ + „	46 „	5	−18,2
NH_4NO_3	72 „ + „	60 „	15	−17,0
„	56 „ + „	55 „	5	−23,8
NH_4CNS	78 „ + „	59 „	15	−19,6
„	63 „ + „	58 „	5	−26,2
„	75 „ + NH_4NO_3	48 „	15	−22,7
„	62 „ + „	36 „	5	−28,9
$KCNS$	139 „ + „	10 „	15	−22,4
„	122 „ + „	6 „	5	−29,0
Auf 100 Tl. Schnee:				
KNO_3	13,5 Tl. + NH_4Cl	26 Tl	—	−17,8
„	9 „ + NH_4CNS	67 „	—	−28,2
NH_4NO_3	32 „ + „	59 „	—	−30,6
$NaNO_3$	54,5 „ + „	39,5 „	—	−37,4

Matteis wird meist mit Kältemaschinen erzeugt und erhält seine milchweiße Farbe infolge der totalen Reflexion der Lichtstrahlen an den Wandungen der unendlich vielen kleinen in ihm enthaltenen Luftbläschen. Diese entstehen dadurch, daß das Wasser beim Erstarren alle gelösten Substanzen, also auch die absorbierte Luft, abscheidet. Da das Matteis bei ziemlich tiefen Temperaturen (− 8 bis − 10° in dem Salzbade), also recht rasch, gefroren wird, haben die kleinen Luftbläschen keine Zeit, nach oben zu steigen, und frieren ein. Die weiße Farbe deutet also nicht auf Verunreinigung hin, vielmehr sind in dem Eis nur so viel Unreinigkeiten, wie in dem Gefrierwasser enthalten waren.

Klareis ist ein im wesentlichen, aber nicht völlig durchsichtiges Eis. Es wird in Kältemaschinen bei − 5 bis − 8° im Salzbade, u. zw. aus gewöhnlichem Wasser erzeugt, aus dem während des Gefrierens durch besondere Rührvorrichtungen die Luft entfernt wird. Der matte Kern enthält mehr Unreinigkeiten und Bakterien als der klare Teil, weil dieser zuerst gefriert und die fremden Stoffe an das noch nicht gefrorene Wasser abgibt.

Krystalleis ist fast völlig durchsichtig und kann Natureis oder Kunsteis sein. Es bildet sich auf Teichen, wenn bei langanhaltendem Frost eine starke Eisdecke zustande kommt. Das Eis enthält weniger Bakterien und Unreinigkeiten als das Wasser, aus dem es gewonnen ist, weil diese beim Erstarren abgestoßen werden. Man kann Krystalleis auch durch Maschinen erzeugen, u. zw. aus destilliertem Wasser, das vor dem Gefrieren künstlich entlüftet wird. Das aus destilliertem Wasser hergestellte Eis ist technisch keimfrei. Das Wasser kann durch einfaches Aufkochen, durch Destillieren, durch Behandeln mit Ozon oder durch Berührung mit Metallen, z. B. Silber in Schaumform (KATADYN-Verfahren, *Ztschr. angew. Chem.* **1929**, 559), entkeimt werden.

Die Kühlung durch Eis ohne Zusatz erfolgt entweder durch unmittelbare Berührung mit dem Eis oder durch die Vermittlung einer dritten Substanz. Fische oder andere Stoffe, die naß werden dürfen, wird man mit gemahlenem Eis innig mischen, so daß sie vollständig die Temperatur des Eises annehmen. Bei Flüssigkeiten, die verdünnt werden dürfen, kann man das Eis einwerfen, z. B. in Wasser, das auf 0° gebracht werden soll. Doch ist dabei selbstverständlich zu beachten, daß gegebenenfalls eine chemische Verbindung mit dem Wasser eintreten (z. B. bei Natriumhydroxyd) und die entstehende Verbindungswärme die Kühlwirkung teilweise oder gänzlich aufheben kann.

Beispiel: G kg Flüssigkeit von der spezifischen Wärme c und der Temperatur t_1^0 sollen durch Mischen mit Eis auf t_2^0 abgekühlt werden. Wieviel Eis von 0° ist hierzu nötig? Die von der Flüssigkeit aufgenommene Wärmemenge ist $G\,(t_1 - t_2)c$ $Kcal$. Das Eis — x kg — nimmt beim Schmelzen

$x \cdot 80$ *Kcal* auf und weiterhin, da das Schmelzwasser sich auf t_2^0 erwärmt, $x \cdot t_2$ *Kcal*. Die gesamte vom Eis aufgenommene Wärme ist $x(80+t_2)$. Wird beim Mischen selbst Wärme weder erzeugt noch verbraucht, so ist $G(t_1-t_2)c = x(80+t_2)$ und $x = \frac{G(t_1-t_2)c}{80+t_2}$.

Will man tiefere Temperaturen erzielen, so kommt man mit reinem Eis nicht aus und muß Zusätze machen, die mit Wasser Lösungen von einem entsprechend tiefen Erstarrungspunkt ergeben. Die tiefste, durch eine Kältemischung erreichbare Temperatur ist der Gefrierpunkt der Lösung. Wie weit man sich dieser Temperatur nähern kann, hängt insbesondere von der Temperatur der Bestandteile vor der Mischung ab. Bei größeren Kälteleistungen verwendet man ein Gemisch von Eis und Kochsalz (Viehsalz) im Verhältnis etwa 9:1. Man erhält dann eine Temperatur von -7^0, die ausreicht, um einen Raum auf 0 bis -2^0 abzukühlen, richtige Kühleinrichtungen vorausgesetzt.

Um tiefere Temperaturen, namentlich bei kleinen Leistungen, zu erzeugen, mischt man zweckmäßig feingeschabtes Eis oder Schnee mit Chlorcalcium ($CaCl_2 + 6H_2O$). Nach H. HAMMERL (Wiener Akad. Ber. 78, 59 [1878]) gilt dafür nebenstehende Tabelle.

Mischt man 1 *g* Salz ($CaCl_2+6H_2O$) mit *g* Schnee	so werden absorbiert *cal*	Die Lösung ist gesättigt bei t^0	Abkühlungswert der Lösung für die Temperatur t^0 bzw. d^0 in *cal*
0,43	58,2	−10,6	51,9
0,55	66,7	−28,7	45,5
0,70	77,9	−54,9	30,0
		Die Lösung gefriert bei d^0	
0,74	81,1	−48,2	36,9
0,91	90,9	−36,5	52,5
1,03	103,2	−28,0	69,4
1,89	171,3	−12,4	145,0
2,72	237,3	−8,1	213,1

c) Kälteerzeugung durch Verflüchtigen von Substanzen. Eine Kühlung von großer Intensität sowohl bezüglich der Tiefe der erreichbaren Temperaturen als auch der abzuführenden Wärmemengen erhält man durch Verdunsten von Stoffen, da beim Übergang aus dem flüssigen bzw. festen in den dampfförmigen Zustand eine erhebliche Wärmemenge gebunden wird.

Will man die Substanz verdampfen lassen, ohne die Dämpfe zurückzugewinnen, so wird man im allgemeinen Stoffe verwenden, die geruchlos und in geringen Mengen ungiftig sind. Andernfalls muß man für guten Abzug der Dämpfe ins Freie sorgen oder sie etwa durch eine Wasserstrahlluftpumpe absaugen. In Frage kommen:

Schwefeldioxyd *Kp*	−10°	Äthylen . . . . *Kp*	−103°	Stickstoff . . . *Kp*	−196°
Ammoniak . . „	−33°	Sauerstoff . . . „	−183°	Wasserstoff . . „	−253°
Kohlendioxyd . „	−78°	Kohlenoxyd . . „	−190°	Helium . . . . . „	−268°

Um unterhalb des *Kp* liegende Temperaturen zu erreichen, muß man die Substanz unter Vakuum bringen, da die Verdampfungstemperatur mit der Dampfspannung sinkt. Läßt man das Verdunsten bei starker Luftbewegung vor sich gehen, dann kann man auch mit weniger flüchtigen Substanzen ziemlich tiefe Temperaturen erzielen. J. DUCLAUX gibt in La Revue Générale du Froid 4, 2 [1912] an, daß er bei sehr gutem Wärmeaustausch zwischen der abziehenden und der zuströmenden Luft folgende Temperaturen erreicht hat:

Wasser	±0°	Tetrachlorkohlenstoff	−21°	Äther	−47°
96%iger Alkohol . .	−11°	Aceton	−26°	Pentan	−50°
Benzin	−13°	Schwefelkohlenstoff .	−44°	Äthylnitrit	−55°

Die Verwendung flüchtiger Substanzen wird, wenn man die Dämpfe nicht wiedergewinnt, bei irgend größeren Kälteleistungen sehr kostspielig und kommt im allgemeinen nur für Laboratoriumsversuche in Frage. Dagegen hat feste, stark komprimierte Kohlensäure besonders in Amerika ausgedehnte Anwendung gefunden. Der Vorteil liegt darin, daß die Kälteleistung, bezogen auf das *Vol.*, 3mal so groß ist wie bei Eis und daß die feste Kohlensäure (dry ice, Trockeneis) keinerlei Feuchtigkeit zurückläßt. Ausführliche Angaben über Herstellung und Verwendung s. Kohlensäure, Bd. VI, 599, ferner *Ztschr. Kälte* 1929, H. 5.

II. Erzeugung von Kälte unter Verwendung von Maschinen.

Man kann die Kältemaschinen in folgende Gruppen teilen:

A. Kaltluftmaschinen;

B. Kaltdampfmaschinen mit den Unterabteilungen,

1. Verdichtungsmaschinen, *a)* mit Ammoniak, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd oder Chlormethyl; *b)* mit Wasserdampf arbeitend;

2. Absorptionsmaschinen,

a) mit gleichbleibendem Betrieb: 1. mit Ammoniak; α) mit Pumpe, β) ohne Pumpe; 2. mit Wasserdampf;

b) mit wechselndem Betrieb: α) mit flüssigem Lösungsmittel; β) mit festem Lösungsmittel arbeitend.

3. Adsorptionsmaschinen.

A. Kaltluftmaschinen. Das Arbeitsmittel dieser Maschine ist ein Gas, im allgemeinen Luft. Die Luft wird aus der Kühlkammer angesaugt, nahezu adiabatisch und unter Temperatursteigerung verdichtet und in einer Rohrschlange durch Wasser gekühlt. Die noch unter hohem Druck stehende Luft dehnt sich in einem zweiten Zylinder unter Leistung äußerer Arbeit nahezu adiabatisch aus, wird mit sehr tiefer Temperatur in den Kühlraum ausgestoßen, mischt sich mit der dort vorhandenen Luft und kühlt diese sowie die im Raum befindlichen Waren ab. Der Verdichter saugt aus dem Raum neue Luft an, die wieder verdichtet wird u. s. w. Eine solche Maschine heißt offen. Drückt der Ausdehnungszylinder die Luft durch ein geschlossenes, im Kühlraum befindliches Röhrensystem, aus dem der Verdichter wieder ansaugt, so läuft stets dieselbe Luft durch die Maschine. Diese geschlossene Maschine hat den Vorteil, daß sich bei ihr keine Feuchtigkeit aus der Luft abscheiden und die Leitungen verstopfen kann.

Der Arbeitsverbrauch stellt sich dar als Differenz zwischen dem Arbeitsverbrauch des Verdichters und der Arbeitsleistung des Ausdehnungszylinders. Die Vorteile der Kaltluftmaschine liegen in der Ungefährlichkeit und Billigkeit des überall vorhandenen Kältemittels, der Luft, die Nachteile vor allem in der überaus geringen Wirtschaftlichkeit. Infolge der geringen spezifischen Wärme der Luft müssen große Luftmengen umlaufen, selbst wenn man sehr große Temperaturdifferenzen zuläßt, woraus sich sehr umfangreiche und teure Maschinen mit bedeutendem Arbeitsverbrauch und kleiner Leistung ergeben. Die Wirtschaftlichkeit wird noch weiter dadurch vermindert, daß die Reibungsverluste, die der Summe der Arbeiten von Verdichter- und Ausdehnungszylinder proportional sind, im Verhältnis zu dem theoretischen Arbeitsverbrauch, der Differenz der Arbeiten der beiden Zylinder, sehr beträchtlich sind und daß sich diese Reibungsarbeit wieder in Wärme umsetzt, die namentlich im Ausdehnungszylinder sehr schädlich ist. An diesen Verhältnissen wird auch nichts geändert, wenn Kompressor und Expansionszylinder als Turbomaschinen auf gemeinsamer Welle ausgebildet werden. H. LORENZ hat in der *Ztschr. Kälte* 18, 5 [1911] nachgewiesen, daß die Hoffnungen auf Konstruktion einer wirtschaftlichen Kaltluftmaschine aussichtslos sind. Trotzdem werden derartige Maschinen für sehr kleine Leistungen in besonderen Fällen (Unterseebooten) immer noch verwendet. Hier erzielt man eine Verminderung der Abmessungen der geschlossenen Maschine dadurch, daß die umlaufende Luft unter einem Druck von 100 bis 150 *Atm.* steht.

B. Kaltdampfmaschinen. Die Wirkung der Kaltdampfmaschinen beruht auf der bedeutenden Wärmebindung beim Verdampfen von Flüssigkeiten. Um den Verdampfungszustand aufrechtzuerhalten, müssen die Dämpfe über der siedenden Flüssigkeit weggeschafft werden. Je nach den Mitteln, mit denen dies geschieht, unterscheidet man 1. Verdichtungs-, 2. Absorptions- und 3. Adsorptionsmaschinen.

1. Verdichtungsmaschinen.

a) Mit Ammoniak, Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd oder Chlormethyl u. dgl. arbeitend.

Allen Verdichtungsmaschinen (außer den mit Wasserdampf arbeitenden) ist die allgemeine Anordnung gemeinsam. Sie bestehen aus Verdichter (Kompressor), Verflüssiger (Kondensator), Regler (Regulierventil), Verdampfer (Refrigerator) und den Verbindungsleitungen. Je nach der Verwendung der Kälte kommen noch entsprechende Apparate hinzu, die weiter unten beschrieben werden.

Die Arbeitsweise der Maschinen ist folgende: Der Verdichter saugt die Dämpfe aus dem Verdampfer ab und drückt sie in den Verflüssiger, ein Röhrensystem mit

großer, von Wasser umspülter Oberfläche. Hier werden die Dämpfe unter dem Einfluß des Druckes und der Abkühlung verflüssigt und strömen als Flüssigkeit dem Regler zu. Dieser ist meist eine fein einstellbare Drosselvorrichtung, durch die der auf der Flüssigkeit ruhende Druck nach Bedarf vermindert werden kann. Infolge der Druckverminderung sinkt die Verdampfungstemperatur der Flüssigkeit stark, so daß sie verdampft, wenn ihr von der zu kühlenden Flüssigkeit Wärme zugeführt wird. Die Dämpfe werden vom Verdichter angesaugt und beginnen den Kreislauf von neuem. An geeigneten Stellen werden Manometer, Thermometer und Absperrungen angebracht (vgl. Abb. 124). Als Arbeitsflüssigkeit kommen für die industrielle Praxis nur Ammoniak, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und Chlormethyl, in besonderen Fällen auch Chloräthyl, Dichloräthylen und Kohlenwasserstoffe, wie Propan, Butan u. s. w., in Betracht. Am meisten verwendet wird Ammoniak, seiner angenehmen physikalischen und chemischen Eigenschaften wegen. Die auftretenden Drücke halten sich zwischen 2 und 12 *Atm.*, sind also leicht zu beherrschen; Ammoniak greift Eisen nicht an und hat eine große Verdampfungswärme. Kohlendioxyd wird in manchen Fällen seiner Geruchlosigkeit wegen vorgezogen, z. B. bei Aufstellung in bewohnten Räumen. Die hier auftretenden Drücke sind ziemlich hoch, 20 bis 70 *Atm.*; Undichtigkeiten und Gasverluste lassen sich schwer vermeiden. Infolge der niedrigen kritischen Temperatur (+31,5⁰) sind die thermischen Eigenschaften ungünstig. Kohlensäuremaschinen arbeiten daher nur dann ebenso wirtschaftlich wie Ammoniakmaschinen, wenn reichliche Mengen kaltes Kühlwasser (10⁰ und darunter) zur Verfügung stehen. Mit steigender Kühlwassertemperatur sinkt die Wirtschaftlichkeit rasch. Schwefeldioxyd wird nur bei kleinen Maschinen häufiger verwendet, bei großen seltener. Die Drücke bewegen sich zwischen 0,6 *Atm.* (absolut) und 5 *Atm.* (absolut), sind also gering, zum Teil geringer als der Luftdruck. Das hat zur Folge, daß gelegentlich

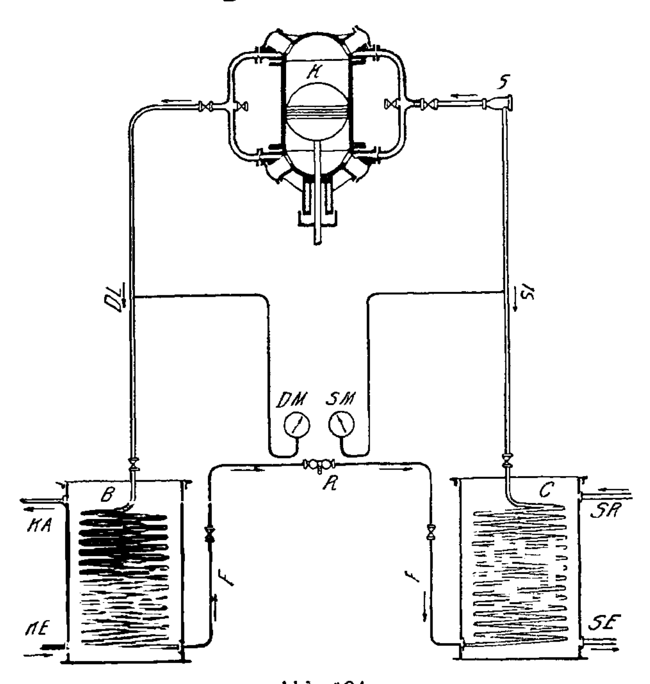


Abb 124.
Schematische Darstellung einer Verdichtungskältemaschine. *K* Verdichter, *S* Seiher; *DL* Druckleitung; *SL* Saugleitung; *DM* Druckmanometer; *SM* Saugmanometer; *B* Verflüssiger; *R* Regelventil; *C* Verdampfer; *F* Flüssigkeitsleitung; *KA* Kühlwasserablauf; *KE* Kühlwassereintritt; *SR* Solerücklauf; *SE* Soleentnahme.

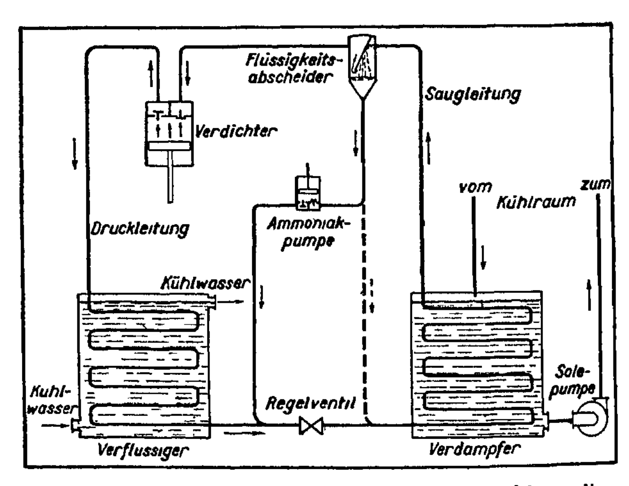


Abb. 125. Schema der Verdichtungskältemaschine mit Flüssigkeitsrückführung.

Luft und mit dieser Feuchtigkeit eindringen kann, was zu Schädigungen der Eisenteile Veranlassung gibt. Da Schwefeldioxyd Kupfer nicht angreift, kann man die Verflüssigerrohre aus Kupfer machen, was bei sehr schlechtem Kühlwasser zuweilen wünschenswert erscheint. Auch Chlormethyl wird nur für kleine Maschinen verwendet; die Spannungen sind etwas größer als bei SO_2. Die thermischen Eigenschaften des Wasserdampfes sind wegen der hohen Lage seiner kritischen Temperatur recht günstig; aber aus dem gleichen Grunde sind die Dampfdrücke so gering und das *Vol.* der fortzuschaffenden Dampfmengen so groß, daß ganz besondere Maßnahmen notwendig sind, die den Wasserdampfmaschinen ein von den übrigen Verdichtungsmaschinen völlig abweichendes Aussehen geben. Sie haben keine wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Bei Maschinen mittelgroßer Leistung (über 600000 *Kcal.*/St.), die aus Gründen der Raumersparnis mit Turboverdichtern betrieben werden sollen, verwendet man nach Vorgang von CARRIER Dichloräthylen als Kältemittel, da bei diesem das *Vol.* der angesaugten Dämpfe bereits so groß ist, daß diese Bauart möglich wird. Übersteigt die Leistung mehrere Millionen *Kcal.*/St., so kann man auch Ammoniakmaschinen mit Turboverdichtern ausbilden (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **71**, H. 33).

Von den Ammoniakmaschinen arbeiten jedoch nur die kleineren nach dem einfachen Schema (Abb. 124). Aus der Erkenntnis heraus, daß der Verdampfer am vorteilhaftesten arbeitet, wenn er recht viel flüssiges Kältemittel enthält, der Verdichter dagegen, wenn er trockene, bzw. schwach überhitzte Dämpfe ansaugt, ist man für größere Anlagen zu dem in Abb. 125 dargestellten Schema gekommen. Die recht nassen, vom Verdampfer kommenden Dämpfe werden im Flüssigkeitsabscheider getrocknet. Die abgeschiedene Flüssigkeit wird wieder in die Flüssigkeitsleitung zurückgeführt, u. zw. entweder durch ihr eigenes Gewicht hinter dem Regelventil (also in die Niederdruckseite) oder mit einer Pumpe vor dem Regelventil (also in die Hochdruckseite). Diese „Überhitzungseinrichtung" findet man bei allen neuzeitlichen Ammoniakanlagen größerer Leistung. Kohlensäuremaschinen arbeiten naß, Schwefligsäuremaschinen mit so geringer Füllung im Verdampfer, daß Flüssigkeit nicht in die Saugleitung gelangt.

Die nebenstehenden Tafeln enthalten die wichtigsten Daten der 3 Stoffe. Ihre Verwendung zeigt folgendes Beispiel:

Eine Schwefligsäurekältemaschine soll stündlich 100000 *Kcal.* leisten, bei einer Verdampfungstemperatur von -10^0 und einer Temperatur der verflüssigten Säure von $+15^0$, vor dem Regelventil gemessen. Wieviel *kg* Säure müssen stündlich umlaufen und welches muß die Ansaugeleistung des Kompressors sein?

Man betrachtet zunächst die Leistung von 1 *kg* Säure. Vor dem Eintritt in das Regelventil

Tafel für gesättigte Dämpfe[1].

Temperatur Grad	Druck in *Atm.* (*kg/cm*²) (absolut)	Rauminhalt v'' m^3/kg	Wärmeinhalt der Flüssigkeit i' *Kcal/kg*	Verdampfungswärme r *Kcal./kg*
		a) NH_3		
−20	1,940	0,6236	−21,83	317,29
−15	2,410	0,5087	−16,41	313,53
−10	2,966	0,4184	−10,97	309,64
− 5	3,619	0,3469	− 5,50	305,64
± 0	4,379	0,2897	0,00	301,52
+ 5	5,259	0,2435	+ 5,54	297,26
+10	6,271	0,2058	+11,11	292,84
+15	7,427	0,1749	16,72	288,27
+20	8,741	0,1494	22,38	283,55
+25	10,225	0,1283	28,09	278,66
+30	11,895	0,1107	33,84	273,59
		b) SO_2		
−20	0,648	0,513	− 6,15	95,92
−15	0,823	0,410	− 4,66	94,82
−10	1,033	0,330	− 3,14	93,60
− 5	1,283	0,270	− 1,58	92,27
± 0	1,580	0,223	0,00	90,82
+ 5	1,93	0,184	+ 1,61	89,25
+10	2,34	0,152	3,25	87,56
+15	2,81	0,127	4,92	85,76
+20	3,35	0,107	6,62	83,85
+25	3,97	0,090	8,35	81,82
+30	4,67	0,076	10,11	79,67
		c) CO_2		
−20	20,06	0,01946	− 88,93	67,79
−15	23,34	0,01661	− 91,44	65,26
−10	26,99	0,01419	− 94 09	62,51
− 5	31,05	0,01214	− 96,91	59,50
± 0	35,54	0,01038	100	56,13
+ 5	40,50	0,00885	+103,10	52,35
+10	45,95	0,00752	+106,50	48,09
+15	51,93	0,00632	+110,10	43,07
+20	58,46	0,00526	+114,00	37,10
+25	65,59	0,00417	+118,80	28,53
+30	73,34	0,00299	+125,90	15,05

[1] Ausführliche von -50^0 bis $+50^0$ reichende Tafeln findet man in: Regeln für Leistungsversuche an Kompressions-Kältemaschinen und Kühlanlagen. Verlag: Gesellschaft für Kaltewesen, Berlin 1929.

hat 1 *kg* die Flussigkeitswarme von 4,92 *Kcal* Die Verdampfung der Saure nach dem Durchgang durch das Ventil bewirkt zunächst eine Abkuhlung der verbleibenden Flussigkeit auf -10^0, bei welcher Temperatur 1 *kg* $-3{,}14$ *Kcal.* enthalt Von den 93,60 *Kcal*, die 1 *kg* Saure beim Verdampfen bei -10^0 bindet, geht der Warmebetrag, der zur Abkuhlung der Flussigkeit selbst dient, also hier $4{,}92-(-3{,}14)=8{,}06$ *Kcal*, fur die Nutzleistung verloren, so daß fur diese nur $93{,}60-8{,}06=85{,}54$ *Kcal/kg* verbleiben. Fur eine stundliche Leistung von 100 000 *Kcal* mussen stundlich $\frac{100\,000}{85{,}54}=1169$ *kg* umlaufen, deren Rauminhalt 1169 0,330 = 385,8 m^3 betragt In Wirklichkeit wird man den Verdichter etwas großer, etwa mit einem Hubvolumen von 500 m^3/St. wahlen, da mit den Dampfen stets noch etwas Flussigkeit in Form von Tropfchen mitgerissen wird, die im Zylinder verdampft, und weil der schadliche Raum, die Undichtigkeiten von Kolben und Ventilen, berucksichtigt werden mussen.

Die tiefsten Temperaturen, die mit Ammoniakmaschinen erreicht werden können, liegen bei -70^0. Die Verwendung von Kohlendioxyd ist bei so tiefen Temperaturen nicht mehr angängig, weil dessen Erstarrungstemperatur bei -56^0 liegt. Aber auch Ammoniak und Schwefeldioxyd haben bei tiefen Temperaturen ungünstige Betriebseigenschaften, da die Saugseite in tiefem Vakuum arbeitet, was zum Eindringen von Luft in das System und damit zu einer bedeutenden Verringerung der Leistung Veranlassung geben kann. Werden unter -50^0 liegende Temperaturen benötigt, so verwendet man Stickoxydul, dessen thermische Eigenschaften von R. PLANK (*Ztschr. Kälte* **1911**, 181) angegeben worden sind, oder Athan.

Theoretische und Stunde-Kalteleistung in *Kcal* pro PS_i[1].

Verflüssigungstemperatur Grad	Temp v d Regelventil Grad	Verdampfungstemperatur -20^0	-15^0	-10^0	-5^0	$\pm 0^0$
		a) NH_3				
+15	+10	4030	4901	6121	7956	11019
	+15	3951	4805	6002	7802	10807
+20	+10	3525	4199	5102	6366	8267
	+15	3456	4117	5003	6243	8108
	+20	3386	4035	4903	6119	7948
+25	+10	3134	3675	4376	5309	6619
	+15	3073	3604	4291	5207	6493
	+20	3011	3532	4205	5104	6364
	+25	2948	3459	4119	4999	6235
+30	+15	2768	3207	3759	4470	5418
	+20	2712	3143	3684	4381	5311
	+25	2656	3078	3608	4292	5203
	+30	2599	3013	3532	4201	5094
		b) SO_2.				
+15	+10	4114	4988	6213	8058	11139
	+15	4035	4892	6094	7904	10927
+20	+10	3604	4282	5186	6459	8374
	+15	3535	4200	5087	6336	8214
	+20	3464	4116	4986	6210	8052
+25	+10	3210	3753	4455	5396	6717
	+15	3148	3681	4370	5293	6589
	+20	3085	3608	4283	5188	6459
	+25	3020	3533	4195	5081	6326
+30	+15	2839	3280	3834	4549	5509
	+20	2782	3214	3757	4459	5400
	+25	2724	3148	3680	4367	5289
	+30	2665	3080	3601	4274	5176
Verflussigungsdruck *Atm* (abs)		*c)* CO_2				
+60	+10	2916	3444	4090	5117	6782
	+15	2725	3212	3814	4772	6321
	+20	2460	2900	3443	4306	5700
+70	+15	2364	2721	3179	3844	4915
	+20	2177	2507	2927	3539	4523
	+25	1937	2230	2614	3146	4017
+80	+20	1958	2233	2586	3048	3820
	+25	1785	2036	2357	2777	3478
	+30	1548	1765	2043	2405	3010
+90	+20	1803	2045	2344	2711	3281
	+25	1667	1890	2168	2505	3030
	+30	1498	1699	1947	2249	2719
+100	+25	1578	1767	1986	2284	2722
	+30	1438	1610	1809	2080	2476
	+35	1271	1423	1598	1837	2185

[1] Sehr ausfuhrliche, bis -50^0 reichende Tafeln sind in den „Regeln fur Leistungsversuche" enthalten.

Arbeitsverbrauch der Maschinen.

Der Arbeitsverbrauch einer Kältemaschine für eine bestimmte Kalteleistung ist umso geringer, je mehr Kuhlwasser zur Verfügung steht, je kälter es ist und bei je hoherer Temperatur die Kälte erzeugt, die Wärme entzogen werden soll. Dabei wachst die „spezifische Kalteleistung", d. h. die Kälteleistung pro *PS*-Stunde. Man pflegt zur Beurteilung der Verhaltnisse die Kälteleistung pro indizierte *PS*-Stunde, im Verdichterzylinder gemessen, anzugeben. Der Wirkungsgrad des Verdichters und der Arbeitsverbrauch der Nebenapparate werden gesondert behandelt. Für bestimmte Temperaturverhaltnisse im Verflüssiger und Verdampfer kann man die spezifische Kälteleistung der verlustfreien Maschine für jeden Kälteträger aus dessen thermischen Eigenschaften berechnen.

Bei wirklichen Maschinen sind die Zahlen je nach Größe und Güte der Ausführung mit 0,6—0,9 zu multiplizieren.

Beispiel. Eine Ammoniakmaschine für 200000 *Kcal.* Stundenleistung hat eine Kondensationstemperatur von 20°; das flüssige Ammoniak wird bis auf 10° unterkühlt, kommt also mit dieser Temperatur vor dem Regulierventil an; die Verdampfungstemperatur sei —10°. Dann ist die spezifische Kälteleistung theoretisch 5102 *Kcal.*/PS_i-Stunde, in Wirklichkeit nur 0,8·5102 = ∾ 4080 *Kcal.*/PS_i-Stunde. Der Leistungsverbrauch des Kompressors beträgt also 200000 : 4080 = 49 PS_i und bei einem Wirkungsgrade von η = 92% 53,3 PS_e (effektive *PS*, am Schwungrad gemessen).

Bei Kohlensäuremaschinen ist es sehr wichtig, das flüssige Kohlendioxyd möglichst tief zu unterkühlen, um die spezifische Kälteleistung möglichst zu steigern.

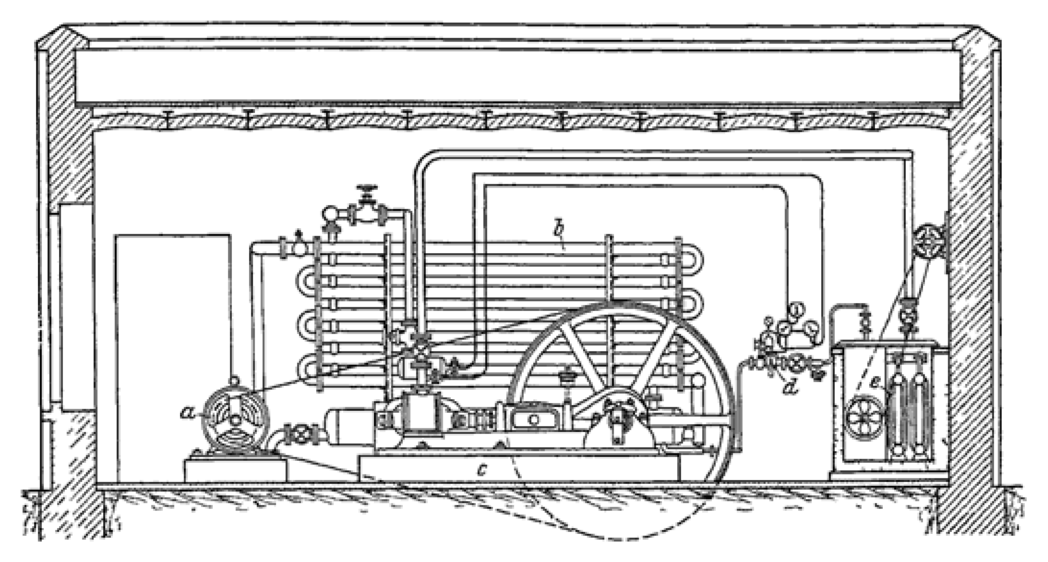


Abb. 126. Zusammenstellung einer Kühlmaschinenanlage, System LINDE, der GES. FÜR LINDES EISMASCHINEN A. G., Wiesbaden.
a Elektromotor; *b* Verflüssiger; *c* Verdichter; *d* Regelventil; *e* Verdampfer (Solekühler).

Die einzelnen Teile der Kältemaschine.

Verdichter. Die Ausgestaltung der Verdichter hat nach den allgemeinen Regeln des Maschinenbaues zu erfolgen, unter Berücksichtigung der besonderen Eigentümlichkeiten der Kälteträger. Von allergrößter Wichtigkeit ist sorgfältigste Werkstattarbeit, sauberste Ausführung aller Passungen, genaue Zentrierung von Zylinder und Geradführung, sorgfältige Schmierung aller reibenden Flächen. In Deutschland ist es üblich, Verdichter von 50000 *Kcal.* Stundenleistung und darüber in liegender Bauart, also mit horizontaler Kolbenbewegung, auszuführen. Für kleinere Leistungen wird die stehende Bauart bevorzugt. Für sehr große Kälteleistungen (mehrere Millionen *Kcal*/St.) werden in neuerer Zeit Turbokompressoren für Ammoniak gebaut. Abb. 127 zeigt einen modernen Ammoniakkompressor großer Leistung. Der Gabelrahmen ist zur Aufnahme großer Kräfte geeignet, der Zylinder ist zentrisch mit dem Rahmen zusammengefügt, der Kreuzkopf ist zentrisch

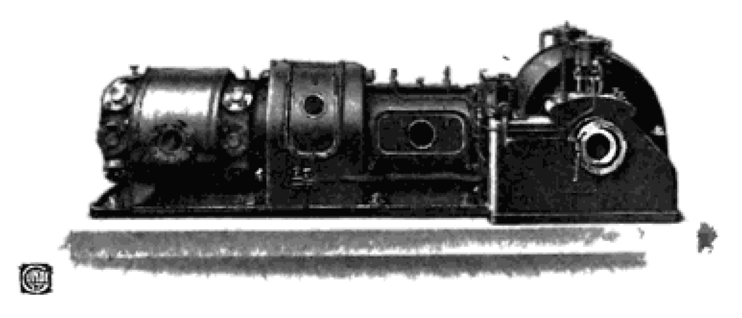


Abb. 127. Ammoniakverdichter Leistung 1200000 *Kcal*/St. der GES. FÜR LINDES EISMASCHINEN A. G., Wiesbaden.

geführt, damit die Kolbenstange genau gerade läuft und leicht dicht gehalten werden kann. Die Stopfbüchse ist nach Abnahme der Blechverschalung leicht zugänglich. Da Ammoniak stark riecht, hat der Maschinist seine volle Aufmerksamkeit der Stopfbüchse zuzuwenden und für rechtzeitiges und gleichmäßiges Nachstellen und Neuverpacken zu sorgen. Eine schwer zugängliche Stopfbüchse bedeutet eine erhebliche Erschwerung der Bedienung. Der Kurbelmechanismus ist vollständig eingekapselt, um ein Umherspritzen des Öls zu verhindern. Die Schmierung der bewegten Flächen ist automatisch. In Abb. 128 ist ein Verdichterzylinder für SO_2 für kleinere Leistungen, in Abb. 131 ein solcher für größere Leistungen im Schnitt gezeigt. Besonders auffällig ist die lange, sorgfältig durchkonstruierte Stopfbüchse. Die Packung besteht meist aus Ringen aus weichem Metall von geringem Reibungskoeffizienten oder aus hohlen, mit Graphit gefüllten Ringen, die durch Weichpackung (Hanf- oder Baumwollenzöpfe, die mit Talg durchtränkt sind) sowie Gummiringe ergänzt werden. Das Schmieröl darf natürlich weder durch das Kältemittel angegriffen werden, noch bei der Temperatur des verdampfenden Kältemittels erstarren. Die Stopfbüchse und auch der Zylinder werden durch Wasser gekühlt. Die Verdichter für NH_3 und SO_2 werden im wesentlichen in gleicher Anordnung gebaut. Nur erhalten die Ammoniakmaschinen im allgemeinen keinen Wassermantel. Die Kühlung der SO_2-Verdichter soll dazu dienen, an der Wandung des Zylinders ein wenig SO_2 zu verflüssigen. Da flüssiges SO_2 von schlüpfriger Beschaffenheit ist, braucht man den Kolben nicht mit Öl zu schmieren und hält so die Dämpfe ölfrei. Wenn diese Tatsache auch unleugbar Vorteile mit sich bringt, so ergibt doch die Schmierung des Zylinders mit geeignetem Öl eine so bedeutende Erhöhung des mechanischen Wirkungsgrades und Verminderung der Abnutzung, daß dagegen die Anordnung eines Ölabscheiders und die gelegentliche Reinigung der Kühlschlangen nicht ins Gewicht fallen.

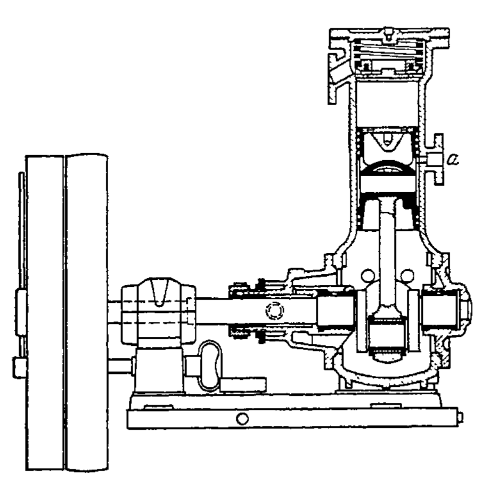
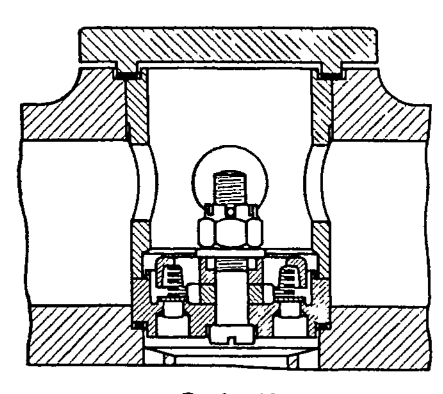
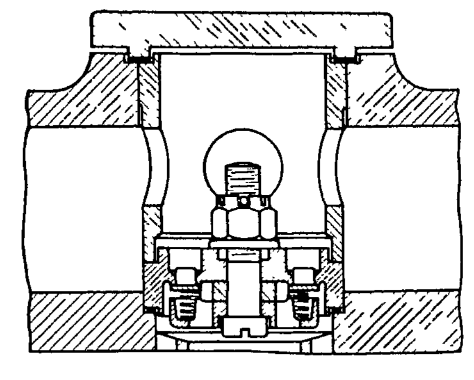


Abb. 128. Schwefligsaureverdichter für kleine Leistungen der SCHWARZWALD-WERKE LANZ, Mannheim. *a* Saugventil.

Die Ventile sind selbsttätige Tellerventile und so ausgeführt, daß der schädliche Raum möglichst klein wird. Da moderne Verdichter mit verhältnismäßig hohen Drehzahlen arbeiten, so ist Wert auf geringe Ventilmasse, ausreichend be-



Druckventil.

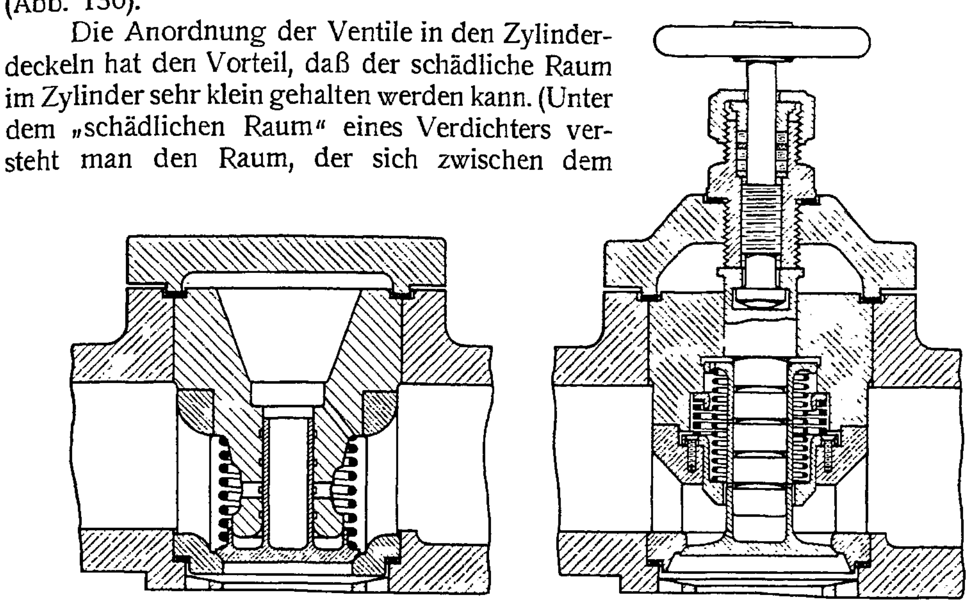


Saugventil

Abb. 129. Plattenventile für liegende Ammoniakkompressoren von A. BORSIG, G. M. B. H, Berlin-Tegel.

messene Gleitflächen, sanften Ventilschluß und elastische Hubbegrenzung (durch Luftpuffer oder Doppelfedern) zu legen. Man verwendet vielfach Plattenventile mit sehr geringem Hub (Abb. 129), die besonders leicht sind. Ihre Haltbarkeit ist von Zufälligkeiten abhängig und im allgemeinen geringer als die der Spindelventile (Abb. 130).

Die Anordnung der Ventile in den Zylinderdeckeln hat den Vorteil, daß der schädliche Raum im Zylinder sehr klein gehalten werden kann. (Unter dem „schädlichen Raum“ eines Verdichters versteht man den Raum, der sich zwischen dem



Druckventil. Saugventil mit Feststellvorrichtung.

Abb. 130. Kegelventile für liegende Ammoniakkompressoren von A. Borsig, G. m. b. H., Berlin-Tegel.

ganz zurückgeschobenen Kolben, also in der Totlage, und den Zylinderwandungen bzw. dem Zylinderdeckel noch befindet. Je größer der schädliche Raum ist, umso kleiner ist das pro Hub geförderte Gasgewicht.) Der eigentliche Zylinder wird sehr einfach, dagegen werden die Deckel recht schwer, was beim Entfernen der Deckel zum Zwecke der Besichtigung des Zylinderinnern lästig ist. Auch müssen beim Abnehmen der Deckel deren Verbindungen mit den Leitungen gelöst werden. Bringt man dagegen die Ventile im Zylinder selbst unter, so erhält man zwar einen etwas größeren schädlichen Raum, aber leichte Zylinderdeckel, die ohne Demontage der

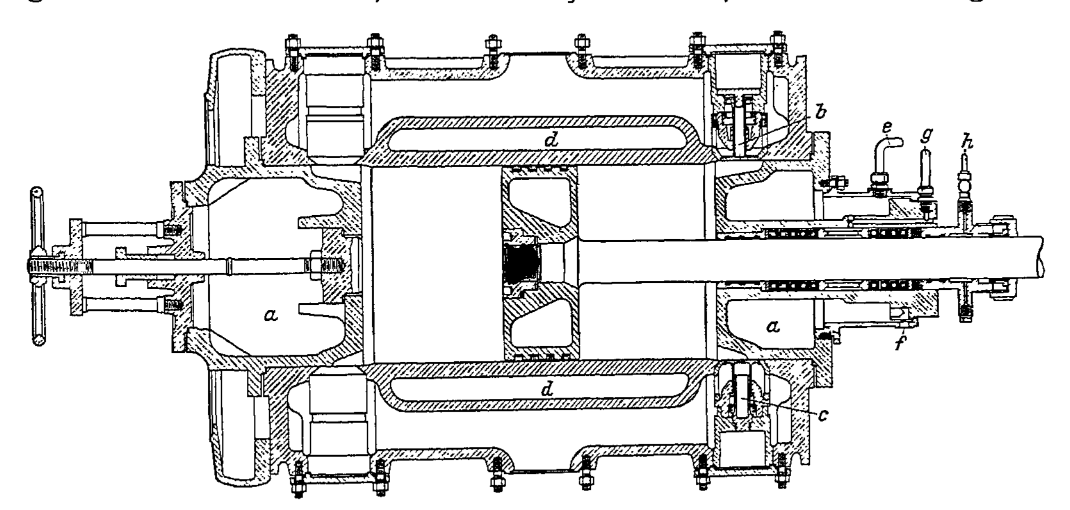


Abb. 131. Schwefligsäureverdichter größerer Leistung (A. Borsig, G. m. b. H., Berlin-Tegel).
a Zusätzlicher schädlicher Raum; *b* Druckventil; *c* Saugventil; *d* Wassermantel; *e* Kühlwasserabfluß; *f* Kühlwasserzufluß; *g* zur Saugleitung; *h* Ölzuführung.

Rohrleitungen entfernt werden können. Beide Anordnungen sind als gleichwertig zu bezeichnen, doch bevorzugt man bei großen Maschinen die Anordnung der Ventile im Zylinder.

Kohlensäureverdichter (Abb. 132) brauchen nur ein sehr kleines Zylindervolumen, doch müssen sie für sehr hohe Drücke (Probedruck 200–250 *Atm.*) bemessen sein. Da die Herstellung von Gußstücken, die bei so hohem Gasdruck dicht sind, schwierig ist, wird der Zylinder häufig aus einem geschmiedeten Stahlblock hergestellt. Zylinder und Stopfbüchse werden durch wasserfreies Glycerin geschmiert, das auch dazu dient, den schädlichen Raum auszufüllen. Kolben und Stopfbüchse werden durch Lederstulpen abgedichtet, die vorzüglich wirken und dem Verdichter einen sehr hohen mechanischen Wirkungsgrad verleihen. Die Ventile sind Spindelventile von sehr kleinen Abmessungen.

Alle Verdichterzylinder mittlerer und größerer Maschinen sollen mit Indicatorstutzen versehen sein, damit man den Betrieb durch Abnahme von Indicatordiagrammen dauernd überwachen und Mängel rechtzeitig feststellen kann. Saug- und Druckstutzen sollen mit je einem Absperrventil versehen sein. Ferner sollen Sicherheitsventile vorgesehen sein, die sich bei zu starkem Ansteigen des Druckes im Verdichter öffnen. Ein solches Ansteigen ist möglich, wenn der Verflüssiger kein Kühlwasser erhält oder, was bei unaufmerksamer Bedienung möglich ist, der Verdichter mit geschlos-

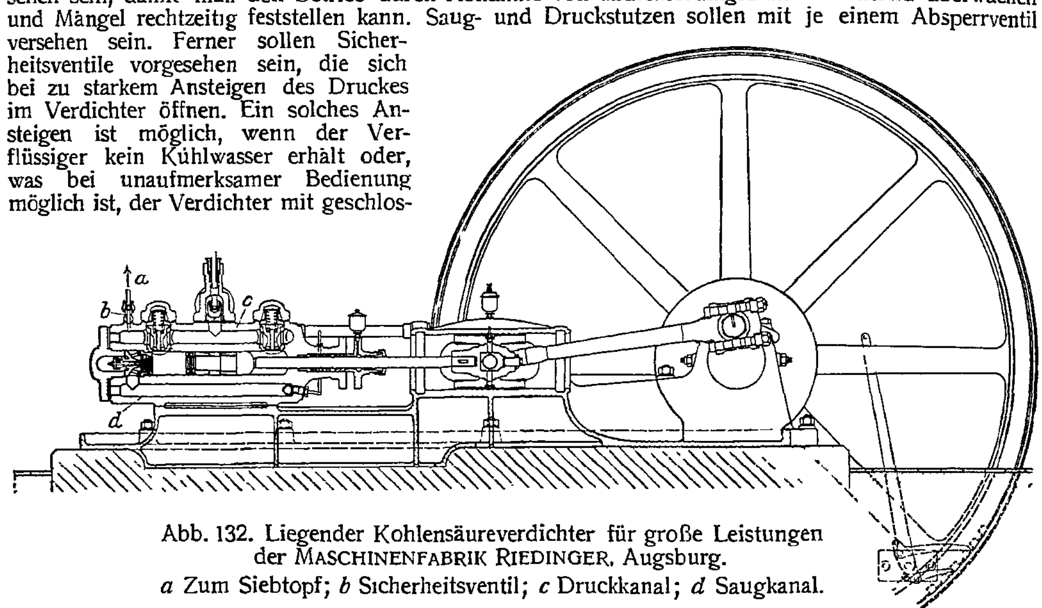


Abb. 132. Liegender Kohlensäureverdichter für große Leistungen der MASCHINENFABRIK RIEDINGER, Augsburg.
a Zum Siebtopf; *b* Sicherheitsventil; *c* Druckkanal; *d* Saugkanal.

senem Druckabsperrventil angelassen wird. Vielfach benutzt man als Sicherheitsventile Plattchen aus Gußeisen oder auch aus dünnem Kupfer, die bei bestimmtem Druck bersten und das Gas ins Freie oder in die Saugleitung entweichen lassen. Die Plättchen haben den Nachteil, daß sie von gewissenlosen Maschinisten durch zu feste Plättchen ersetzt werden und dann natürlich unwirksam sind.

An den Verdichtern finden sich vielfach Vorrichtungen, die den Zweck haben, die Menge des stündlich angesaugten Dampfes und damit die Kälteleistung der Maschine ohne Veränderung der Drehzahl zu verringern. Diese Verringerung soll natürlich so erfolgen, daß der Arbeitsbedarf des Verdichters proportional der Kälteleistung sinkt und nicht etwa z. B. durch Drosselung der Saugleitung oder Absenkung der Verdampfungstemperatur. Es soll die Regulierung nicht durch irreversible Vorgänge bewirkt werden. Die Regulierung kann erfolgen 1. durch Abschalten einer Zylinderhälfte, 2. durch Vergrößerung des schädlichen Raumes, 3. durch Verminderung der Drehzahl. Die Abschaltung der einen Zylinderhälfte erfolgt in der Weise, daß sie mit der Saugleitung in dauernd offene Verbindung gebracht wird; diese Verbindung kann z. B. durch dauerndes Aufheben eines Saugventils erfolgen (Abb. 130, rechts), was während des Betriebes möglich ist. Dann wird der Dampf durch die Ventilöffnung immer wieder in die Saugleitung zurückgeschoben. Diese Art der Regulierung ist nur bei doppelt wirkenden Verdichtern möglich; der Verdichter kann nur mit voller oder mit halber Leistung arbeiten; Zwischenstufen gibt es nicht. Die Möglichkeit, auch einfach wirkende Verdichter und in feinerer Abstufung zu regulieren, ist durch die Vergrößerung des schädlichen Raumes gegeben; je größer der schäd-

liche Raum ist, umso kleiner ist die Kälteleistung, umso geringer aber auch der Arbeitsverbrauch. Die adiabatische Verdichtung in dem schädlichen Raum und die adiabatische Rückdehnung sind umkehrbare Vorgänge, die keine Verlustarbeit mit sich bringen. Die Zuschalträume werden entweder unmittelbar an den Zylinder angefügt (Abb. 131) oder als besonderes Gefäß neben den Verdichter gestellt. Durch die Verminderung der Kälteleistung wird natürlich der mechanische Wirkungsgrad verschlechtert, da die Eigenreibung (Leerlaufarbeit) von der Belastung unabhängig ist. Mit der Kälteleistung wird auch die Eigenreibung vermindert, wenn die Drehzahl des Verdichters herabgesetzt wird. Das gestattet aber die Antriebsmaschine nicht immer in verlustfreier Weise.

Die Dämpfe werden nach dem Verflüssiger gedrückt, in dem sie verflüssigt werden. Die Verflüssigungswärme wird im allgemeinen durch Kühlwasser abgeführt. Grundsätzlich lassen sich 2 Bauweisen des Verflüssigers unterscheiden: *a)* Im Tauchverflüssiger dient die Verflüssigungswärme ausschließlich zur Erwärmung des Kühlwassers, *b)* im Verdunstungs- oder Berieselungsverflüssiger dient sie außerdem dazu, einen Teil des Kühlwassers zur Verdunstung zu bringen. Die ersteren lassen sich unterteilen in Tauchverflüssiger schlechthin und in Doppelrohrverflüssiger; die Tauchverflüssiger werden nach Abb. 133 ausgeführt. Die Notwendigkeit, die Dichtungen der Rohre leicht zugänglich zu machen und ihre Zahl möglichst zu verkleinern, führt dazu, nicht gerade, sondern spiralig gewundene Röhren zu verwenden, die vom Wasser umspült werden. Der Dampf wird in einem Verteilungsstück gleichmäßig auf die Spiralen verteilt, durchströmt diese in der Regel von oben nach unten und sammelt sich, verflüssigt, in einem Sammelstück, an das sich die Flüssigkeitsleitung nach dem Regelventil anschließt. Das Kühlwasser wird immer unten zu- und oben abgeführt, befindet sich also mit dem Dampf im Gegenstrom. Dadurch ist es möglich, das Kondensat noch etwas unter die Verflüssigungstemperatur zu unterkühlen. Da das Kühlwasser bei dem großen Querschnitt des Gefäßes nur eine sehr geringe Geschwindigkeit haben und demzufolge die Wärmeübertragung sehr mangelhaft sein würde, baut man in größere Verflüssiger Rührwerke (Abb. 133), bestehend aus 2 vertikalen Brettern, die sich um eine vertikale Achse drehen, ein. Diese rufen eine lebhafte Wasserbewegung hervor, die allerdings den Gegenstrom stört. Bei kleineren Verflüssigern setzt man an Stelle des Rührwerks einen konzentrischen Blechzylinder, der den für die Wasserströmung freien Querschnitt vermindert und daher die Wassergeschwindigkeit etwas erhöht. Bei ganz kleinen Apparaten fehlt auch dieser. Tauchkondensatoren werden in neuerer Zeit nur sehr selten ausgeführt, da sie groß und schwer sind, viel Platz in Anspruch nehmen und schlecht zu reinigen sind. Man rechnet im allgemeinen mit einem Wärmedurchgang von etwa 1200 *Kcal.* pro 1 m^2. Beim Aufstellen der Tauchverflüssiger ist darauf zu achten, daß die Schlangen aus dem Gefäß zum Zwecke der Reparatur gehoben werden können.

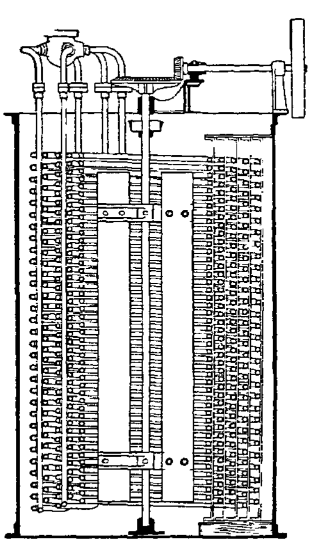


Abb 133.
Verflüssiger mit Rührwerk.

Die Berechnung des Kühlwasserbedarfs ist folgende: Wenn Q_1 die Kälteleistung in *Kcal*/St. ist und L der indizierte Arbeitsbedarf des Kältemaschinenverdichters in *PS*, so ist im Verflüssiger stündlich die Wärmemenge $Q_2 = Q_1 + AL$ *Kcal.* abzuführen, wobei $A = 633$ ist. Beträgt also z. B. die Kälteleistung 100 000 *Kcal.*/St. und der Kraftbedarf des Kompressors 25 indizierte *PS*, so ist $Q_2 = 100\,000 + 25 \cdot 633 = 115\,820$ *Kcal.* Hat das zufließende Kühlwasser eine Temperatur von $+10^0$ und läßt man eine Erwärmung auf 20^0 zu, so werden stündlich $\frac{115\,820}{10 \cdot 1000} = 11{,}6\ m^3$ Wasser verbraucht. Die Verflüssigungstemperatur wird bei einer Kühlfläche von $100\ m^2$ etwa 25^0 betragen.

Der Verbrauch an Kühlwasser ist für größere Leistungen sehr erheblich, und es ist nicht immer möglich, die für Tauchverflüssiger erforderlichen Wassermengen herbeizuschaffen. In großen Städten bietet oft auch die Beseitigung so großer Wassermengen Schwierigkeiten.

Für mittlere und kleinere Leistungen werden in neuerer Zeit vielfach Doppelrohrverflüssiger verwendet, die aus 2 konzentrisch ineinandergesteckten Rohrschlangen bestehen, von denen die innere von Wasser, die äußere vom Kaltdampf durchströmt werden. Vielfach werden mehrere parallele von Wasser durchströmte Rohre zu einem Element zusammengefaßt, das in ein größeres vom Kaltdampf durchströmtes Rohr eingesetzt ist (Abb. 134). Diese Verflüssiger haben den Vorzug sehr geringen Platzbedarfs, sind aber bei unreinem, namentlich schlammigem Wasser nicht zu verwenden. Sie müssen so aufgestellt werden, daß die Reinigung der Wasserrohre möglich ist, sollen also von der Seite zugänglich sein. Der Verbrauch an Kühlwasser ist bei Doppelrohrverflüssigern ebenso groß wie bei Tauchverflüssigern.

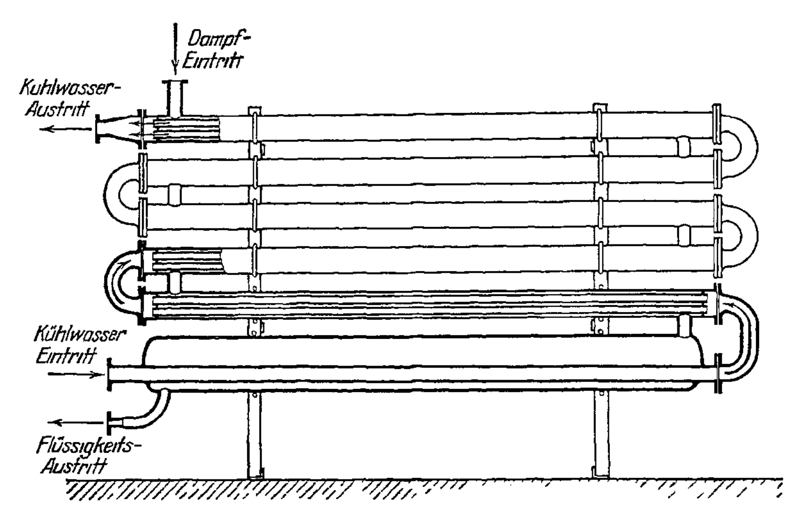


Abb. 134. Elementar-Ammoniakverflussiger der GES. FUR LINDES EISMASCHINEN A. G., Wiesbaden.

Soll der Verbrauch an Kühlwasser eingeschränkt werden, so verwendet man Berieselungsverflüssiger, die nach dem Schema der Abb. 135 angeordnet sind.

Die Wirkungsweise ist folgende: Die Umlaufpumpe entnimmt der Auffangschale Wasser und fordert es in ein Wasserverteilungssystem. Dieses besteht aus einem langen Kasten, von dem geschlitzte Rohre ausgehen, die uber den ebenen Verflussigerschlangen angeordnet sind und von denen das Wasser auf die Schlangen herabrieselt. In den Wasserkasten fordert nicht nur die Umlaufpumpe, sondern gießt auch die Frischwasserleitung aus Das kalte Zusatzwassser mischt sich mit dem schon benutzten und druckt dessen Temperatur etwas herab. Wahrend des Herabrieselns erwarmt sich einerseits das Wasser an den Schlangen, andererseits gibt es Warme durch Verdunstung, Leitung und Strahlung an die umgebende Luft ab, so daß es mit einer verhaltnismaßig geringen Temperaturerhohung unten ankommt Die Menge des Zusatzwassers muß naturlich großer sein als diejenige, welche verdunstet und verspritzt Der Uberschuß lauft durch den Uberlauf ab. Da 1 *kg* beim Verdunsten etwa 582 *Kcal* bindet, so ist der Berieselungsverflussiger bei trockener, stark bewegter Luft recht gut, bei schwuler, stiller Luft dagegen sehr wenig wirksam Man rechnet im allgemeinen damit, daß man bei normaler Kuhlflache (1200 $Kcal/m^2$ u St) mit $^1/_3$ der fur den Tauchverflussiger benotigten Wassermenge auskommt. Im außersten Falle kann man aber die Wassermenge auf nur 7–10% der fur den Tauchverflussiger erforderlichen beschranken; doch muß man dann die Kuhlflache nicht unerheblich vergroßern und etwas hohere Verflussigungstemperaturen in Kauf nehmen.

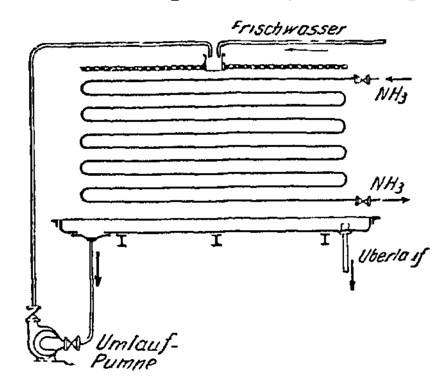


Abb. 135. Leitungsanordnung beim Berieselungskondensator.

Beispiel Fur eine Kaltemaschine mit 100 000 *Kcal.*/St Verdampferleistung und 120 000 *Kcal*/St Verflussigerleistung braucht man beim Tauchverflussiger 11 m^3 Wasser pro 1 h, beim Berieselungsverflussiger mit normaler Kuhlflache von 100 m^2 4 m^3 pro 1 h und bei Vergroßerung der Flache auf 150 m^2 etwa 1,5 m^3/St.

Bei den meisten Berieselungsverflüssigern strömt das dampfförmige Kältemittel oben ein und das Kondensat unten ab. Indessen baut man in neuerer Zeit auch

Ammoniakverflüssiger mit Zuführung der Dämpfe von unten (*Ztschr Kälte* 21, 70 [1914]); man kommt bei ihnen mit erheblich kleinerer Kühlfläche aus. Der Grund dafür liegt in der raschen Abführung der Überhitzungswärme des Dampfes beim Eintreten in den Kondensator. Aus dem gleichen Grunde sind die Berieselungsverflüssiger mit senkrechten Rohren besonders wirksam, bei denen der Ammoniakdampf unten eingeführt, das Kondensat ebenfalls unten abgeführt wird (Abb. 136). Bei Kältemaschinen kleinster Leistung (Haushaltungsmaschinen) wird vielfach der Verflüssiger lediglich durch Luft gekühlt, also nicht durch Wasser. Der Energieverbrauch ist dabei höher als bei Wasserkühlung, an sich aber sehr gering. Da bei den normalen Berieselungsverflüssigern Kaltdampf und Wasser im Gleichstrom Wärme austauschen, findet eine Unterkühlung des Kondensats unter die Verflüssigungstemperatur nicht oder nur in sehr geringem Maße statt. Während bei Verwendung von Ammoniak und Schwefeldioxyd die Unterkühlung von untergeordneter Bedeutung ist, bewirkt eine möglichst weitgehende Unterkühlung bei Kohlensäuremaschinen eine wesentliche Erhöhung der Leistung und Herabsetzung des Arbeitsverbrauchs pro 1000 *Kcal.* Man ordnet daher bei den ersten beiden Medien zuweilen, bei Kohlensäuremaschinen stets Flüssigkeitskühler an. Der verflüssigte Kaltdampf wird im Gegenstrom zu dem frischen Kühlwasser geführt, das dann weiter nach dem Wasserverteilungssystem des Berieselungsverflüssigers geführt wird (Abb. 137) Die Flüssigkeitskühler werden wie Tauchverflüssiger ohne Rührwerk mit Einsatzzylinder oder heute meist als Doppelrohrapparate ausgebildet. Zuweilen wird auch der Flüssigkeitskühler als Berieselungskühler ausgebildet.

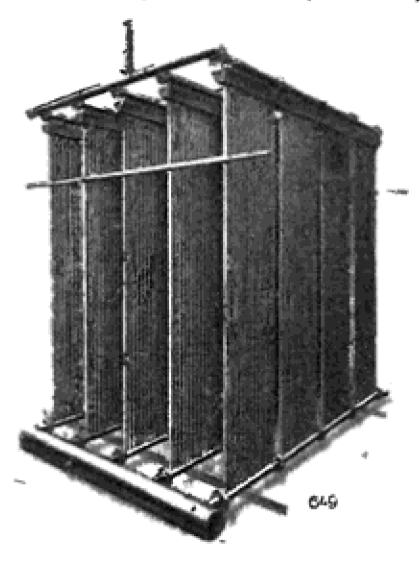


Abb 136. Ammoniakverflüssiger mit senkrechten Rohren für äußere Berieselung der GES FÜR LINDES EISMASCHINEN A G., Wiesbaden.

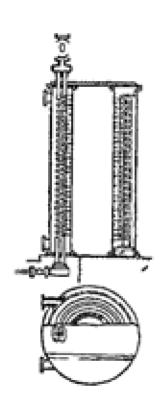


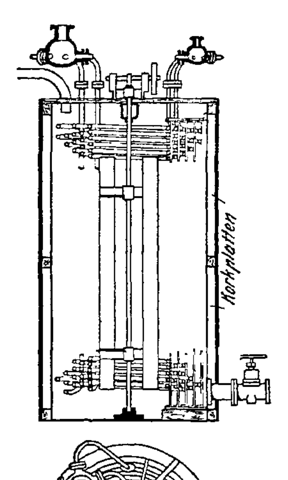
Abb 137. Flüssigkeitsunterkühler mit Einsatzzylinder.

Die Kälteflüssigkeit tritt hinter dem Flüssigkeitskühler durch das Regelventil hindurch. Dies ist ein fein einstellbares Drosselventil. In neuerer Zeit wird namentlich bei kleinen Maschinen das Drosselventil ersetzt durch ein Schwimmerventil, dessen Schwimmkörper auf dem flüssigen Ammoniak im Verdampfer schwimmt (die Maschine regelt also auf „konstante Verdampferfüllung").

Die Form der Verdampfer wird dem Zwecke der Kälteanlage angepaßt und ist ganz verschieden, je nachdem es sich um Kühlung von Flüssigkeiten, um Erzeugung von Eis oder um Kühlung von Luft handelt. Wenn es sich um Kühlung von Salzwasser handelt, das seinerseits irgend welche Substanzen kühlen soll, so wird gewöhnlich die Form der Abb. 138 (S. 402) gewählt. Das flüssige Kältemedium tritt durch das Rohr rechts oben in ein Gußstück ein, das durch seine eigenartige Form für eine gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit auf alle 5 Rohrschlangen sorgt. Diese Rohrschlangen sind alle gleich lang, haben also alle gleichen Widerstand und münden in ein Sammelstück links oben ein, das eine ähnliche Form wie das Verteilungsstück hat. Außen ist der Verdampfer durch eine etwa 8 *cm* starke Schicht eines Isoliermaterials, z. B. Kork, geschützt, das zum Schutz gegen Feuchtigkeit imprägniert sein muß. Das Isoliermaterial wiederum ist gegen mechanische Verletzungen durch eine Holzverschalung oder Zementverputz zu schützen. Vielfach

werden die Verdampferrohre auch in ebene Schlangen gewickelt und in ein rechteckiges Gefäß eingebaut, in dem ein Propeller für den Umlauf der Sole sorgt.

Die Bauweise der Verdampfer ist für die 3 Kältemedien gleich und unterscheidet sich nur durch die Rohrweiten und die Längen der Einzelrohre. Bei Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd kann man die Schlangen aus Kupfer (wie auch bei den Verflüssigern) machen. Um elektrolytische Zerfressungen der Eisenteile zu verhindern, muß man alsdann Schutzplatten aus Zink in genügender Zahl und an richtiger Stelle einhängen. Das Zink geht in Lösung und muß von Zeit zu Zeit ersetzt werden. Bei Schwefligsäuremaschinen findet man an Stelle der Rohrschlangen auch Verdampfer von der Form der Abb. 139, die in mit Salzwasser gefüllte Systeme eingesetzt sind Bei diesen aus Kupfer hergestellten Apparaten sind die Rohrschleifen mit lebhaft kochender Schwefeldioxydflüssigkeit gefüllt, die durch ein dünnes Röhrchen nachgefüllt wird, während der Dampf durch das weite Rohr abgesaugt wird. Man kommt bei diesen Apparaten mit verhältnismäßig kleinen Flächen aus; doch verteuert der hohe Preis des Kupfers die Anlage. Dieser Bauart ähneln in Form und Wirkung die neuerdings für Ammoniak eingeführten Steilrohrverdampfer, denen große Behälter zum Abscheiden mitgerissener Ammoniakflüssigkeit angegliedert sind (Abb. 140). Andere Formen der Verdampfer werden später im Anschluß an die verschiedenen Anwendungen der Kälte besprochen werden.



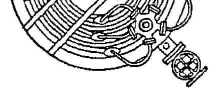


Abb. 138. Verdampfer.

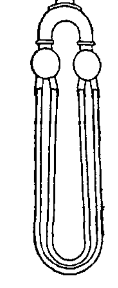


Abb. 139. Rohrschleifenverdampfer, Querschnitt.

Um einen geordneten Betrieb des Verdampfers aufrechterhalten zu können, ist es notwendig, die Konzentration der Sole so stark zu machen, daß der Gefrierpunkt des Salzwassers tief genug ist. Bei zu hohem Gefrierpunkt scheidet sich Eis aus, was ein zeitweiliges scheinbares Verschwinden der Verdampferleistung und eine dauernde Minderleistung zur Folge hat. Die notwendigen Konzentrationen der üblichen Salzlösungen können den nachstehenden Tabellen entnommen werden.

Lösung von Natriumchlorid.

%-Gehalt	Gefrierpunkt Grad	Spezifische Wärme pro *kg*
4,3	– 2,7	0,94
9,6	– 6,6	0,89
12,3	– 9,1	0,87
16,3	– 13,2	0,84
22,4	– 21,2	0,79

Lösung von Magnesiumchlorid.

%-Gehalt	Gefrierpunkt Grad	Spezifische Wärme pro *kg*
4,9	– 3,1	0,93
10,5	– 8,7	0,85
16,0	– 19,9	0,75
18,0	– 26,0	0,74
20,6	– 33,6	0,71

Lösung von Calciumchlorid.

%-Gehalt	Gefrierpunkt Grad	Spezifische Wärme pro *kg*
4,8	– 2,4	0,93
10,5	– 6,1	0,85
15,8	– 11,4	0,78
20,9	– 19,2	0,73
29,9	– 55,0	0,63

Reinhartin-Sole

Spez Gew bei + 15°	Unterste Grenze der Abkühlung in Graden	Spez Wärme bei — 0°
1,07	– 6,0	0,889
1,1	– 10,0	0,845
1,13	– 15	0,805
1,15	– 20	0,779
1,17	– 25	0,754
1,22	– 40	0,701
1,24	– 50	0,681

In neuerer Zeit wird von der KÜHL-SOLE A.-G, Leipzig, eine zubereitete Salzlösung in Handel gebracht, die nur auf das erforderliche Maß verdünnt zu werden braucht. Die „Reinhartin-Sole" (s. auch Bd. V, 576) soll Eisen weniger angreifen als die anderen Salzlösungen (*Ztschr. Kälte* **1928**, Heft 4).

Die Rohrleitungen sind entsprechend dem hohen Druck des CO_2 und der Giftigkeit und dem starken Geruch von NH_3 und SO_2 sehr sorgfältig aus-

zuführen; besonders ist auf sehr sorgfältige Abdichtung der Flanschen zu achten. Es sind genügend Absperrungen in die Leitungen einzubauen; vor und hinter jedem Apparat hat sich eine zu befinden. An die Saug- und Druckleitung ist je ein Manometer anzulegen, das im Maschinenraum in der Nähe des Regelventils anzubringen ist. Die Manometer haben neben der Druckskala noch eine Temperaturskala; das ist möglich, weil bei gesättigten Dämpfen zu jedem Druck eine bestimmte Temperatur

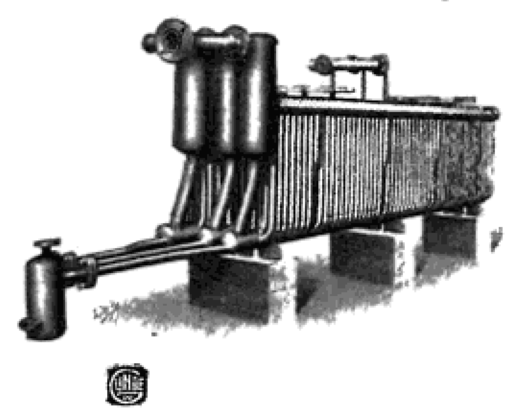


Abb. 140. Ammoniak-Steilrohr-Verdampfer mit angebauter Einrichtung zur Abscheidung und Rückführung des flüssigen Ammoniaks der GES. FUR LINDES EISMASCHINEN A. G., Wiesbaden.

gehört. In die Saugleitung gehört ferner ein Seiher oder Siebtopf, in dem Unreinigkeiten, wie Hammerschlag od. dgl., die sich im Gasstrom befinden, zurückgehalten werden (Abb. 141).

Da die Verdichter für Ammoniak immer und für Schwefeldioxyd vielfach mit Öl geschmiert werden, dieses Öl aber nicht in die Rohrschlangen gelangen darf, da es dort den Wärmeübergang beeinträchtigen würde, muß es hinter dem Verdichter aus dem Dampf entfernt werden. Dies geschieht dadurch, daß man den Dampf zu einem plötzlichen Wechsel seiner Richtung zwingt, wobei sich die Öltröpfchen infolge ihrer größeren Trägheit abscheiden. Abb. 142 zeigt die Konstruktion eines Ölabscheiders der Firma A. BORSIG, G. M. B. H., Berlin-Tegel, in Verbindung mit einem Ölsammeltopfe.

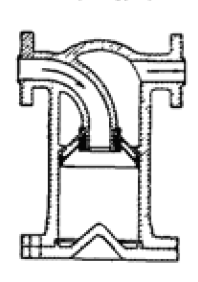


Abb. 141. Siebtopf.

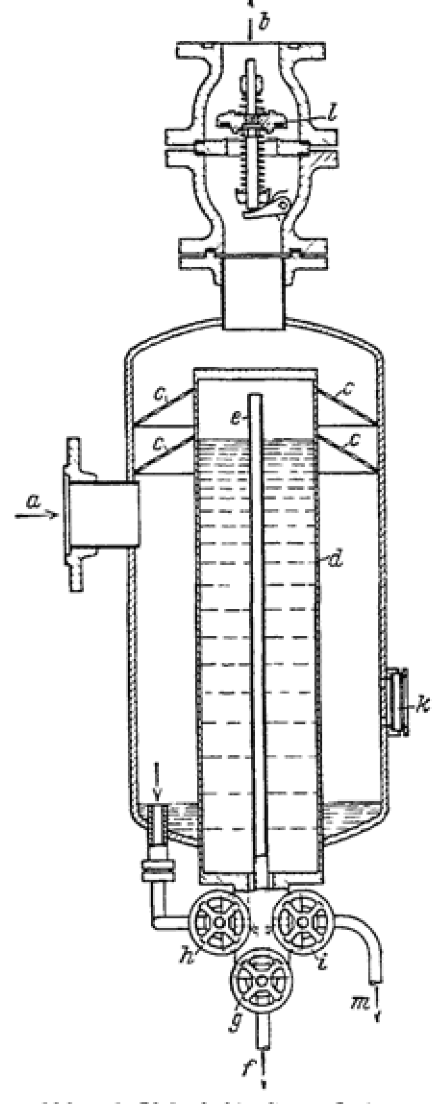


Abb. 142. Ölabscheider für große Ammoniak-Kältemaschinenanlagen der A. BORSIG G. M. B. H., Berlin-Tegel.

Der vom Verdichter kommende Dampf tritt bei a ein, strömt bei b aus und gibt beim Durchgang durch mehrere Siebe c an diese das mitgerissene Öl ab, das sich am Boden ansammelt. Der innere im Abscheider befindliche Zylinder d ist durch das Rohr e mit der Saugleitung f des Verdichters verbunden, kann aber durch Ventil g abgeschlossen werden. Durch Ventil h kann man den Ringraum des Ölabscheiders mit dem Innern des Zylinders d verbinden, durch Ventil i dieses mit dem Außenraum. Ist im Ringraum das Öl bis zum Schauglas k gestiegen, dann wird Ventil g auf kurze Zeit geöffnet, geschlossen und dann h geöffnet. Da nun in d der Druck der Saugseite herrscht, tritt das Öl aus dem Ringraum nach d über. Hat sich dieser Vorgang mehrfach wiederholt, so daß viel Öl in d gesammelt ist, so wird g für einige Zeit geöffnet; dabei wird das im Öl gelöste Ammoniak abgesaugt, u. zw. sehr gründlich, weil das Öl durch die durch den Ringraum strömenden warmen Dämpfe beheizt wird. Dann wird Ventil g geschlossen und das Öl bei m durch Öffnen von i abgelassen. l ist ein Rückschlagventil.

Bei Schwefeldioxyd ist ein Austreiben des Dampfes aus dem Öl nicht erforderlich. Bei Kohlensäuremaschinen sind Glycerinabscheider einfacher Konstruktion angeordnet.

In neuerer Zeit finden sich bei NH_3-Maschinen weitere Vorrichtungen im Leitungsnetz, die als Überhitzungseinrichtung oder auch Überflutungseinrichtung bezeichnet werden. Zur Erläuterung möge folgendes dienen. Die Leistungsfähigkeit eines Verdichters ist dann am höchsten, wenn die Dämpfe trocken gesättigt angesaugt, d. h. wenn sie nicht mehr Flüssigkeit in Form feiner Tröpfchen mit sich führen, aber auch noch nicht überhitzt sind. Die Ausnutzung der Kühlflächen des Verdampfers dagegen ist umso besser, je mehr Flüssigkeit sich im Verdampfer befindet, je nasser der Dampf ist. Früher war es beim Betrieb von Ammoniakmaschinen üblich, so viel Flüssigkeit in den Verdampfer einzuspritzen, daß die angesaugten Dämpfe noch reichlich Flüssigkeit enthielten. Man erzielte günstiges Arbeiten des Verdampfers; aber die Leistung des Verdichters war bei diesem „nassen Kompressorgang" vermindert. Bei dieser Betriebsweise tritt bei der Verdichtung des Dampfes nur eine sehr geringe Temperaturerhöhung auf; das Druckrohr ist nur handwarm. Bei SO_2-Maschinen darf keine Flüssigkeit in den Verdichter gelangen, da der Zylinder sonst verschmutzt; man ließ daher nur so wenig Flüssigkeit in den Verdampfer, daß alles restlos verdampfte und vollkommen trockene Dämpfe angesaugt wurden. Bei diesem „trockenen Kompressorgang" arbeitet der Verdichter sehr gut, der Verdampfer weniger. Bei der Verdichtung wird der Dampf stark überhitzt. Um die Vorteile des Flüssigkeitsüberschusses im Verdampfer und des trockenen Kompressorgangs zu vereinigen, verfährt man allgemein so, daß man die sehr nassen Dämpfe vor dem Verdichter, oft unmittelbar hinter dem Verdampfer, von der mitgerissenen Flüssigkeit befreit, so daß trockene Dämpfe angesaugt werden, die stark überhitzt in das Druckrohr gelangen. Die „Überhitzungseinrichtung" besteht aus einem geräumigen Flüssigkeitsabscheider, dessen Entleerungsleitung in die Flüssigkeitsleitung hinter dem Regulierventil einmündet. Liegt der Flüssigkeitsabscheider sehr hoch, so genügt der statische Druck der Flüssigkeitssäule im Entleerungsrohr, um die Rückführung der Flüssigkeit mit Sicherheit zu bewirken. Ist das aber nicht der Fall, so ordnet man eine kleine Pumpe an. Abb. 143 zeigt eine Anordnung für mehrere Verdampfer mit Überhitzungseinrichtung. Die Verdichter und Verflüssiger sind nicht eingezeichnet. Bei manchen Anlagen, namentlich von größerer Leistung, kommt es vor, daß Kälte bei verschiedenen Temperaturen, z. B. bei -10 und bei -25°, verlangt wird. Dann trifft man die Anordnung nach Abb. 144.

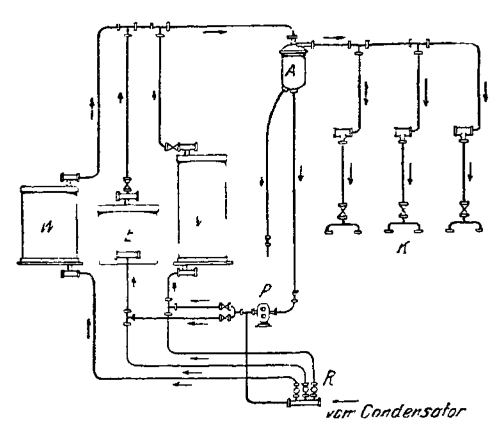


Abb. 143 Schema für Anordnung mit Flüssigkeitsrückführung.
A Flüssigkeitsabscheider; *E* Eiserzeuger; *K* Kompressor; *P* Flüssigkeitspumpe; *R* Regulierstation; *V* Verdampfer; *W* Süßwasserkühler.

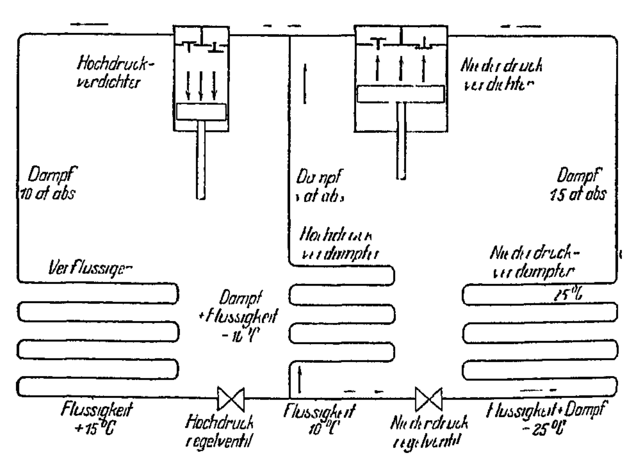


Abb. 144. Schema einer Kältemaschine mit 2stufiger Verdichtung und 2stufiger Verdampfung

Der Niederdruckverdichter saugt die Dämpfe aus dem Niederdruckverdampfer an, verdichtet sie auf den Druck des Hochdruckverdampfers, und der Hochdruckverdichter saugt die Dampfe aus beiden Verdampfern an. Das vom Verflüssiger kommende Kaltemittel wird durch 2 Regelventile stufenweise entspannt. Wenn die Temperatur hinter dem Niederdruckverdichter uber die Kühlwassertemperatur aufsteigt, so wird ein wasserdurchflossener Dampfkühler dahinter geschaltet. Im übrigen aber wird der Dampf durch die aus dem Hochdruckverdampfer mitgerissene Flüssigkeit auf die Temperatur des Hochdruckverdampfers (– 10°) gekühlt. Die Anordnung der 2stufigen Verdichtung und 2stufigen Drosselung ist auch dann zweckmäßig, wenn nur bei einer Temperatur Kälte geleistet wird, diese aber sehr tief liegt.

Für Kältemaschinen, die besonderen Zwecken dienen, haben sich besondere Formen herausgebildet. Bei Schiffskältemaschinen sind Verdichter, Verflüssiger und Antriebsmaschine mit allem Zubehör meist zusammengebaut.

Für sehr geringe Leistungen sucht man die Kältemaschinen zu vereinfachen, um eine sachkundige Bedienung überflüssig zu machen. Insbesondere kapselt man die Verdichter ein und sucht den Raumbedarf auf ein Mindestmaß zu beschränken. Zu besonderer Form haben diese Bestrebungen bei der Maschine von Audiffren-Singrün geführt, die in Abb. 145 im Schema dargestellt ist.

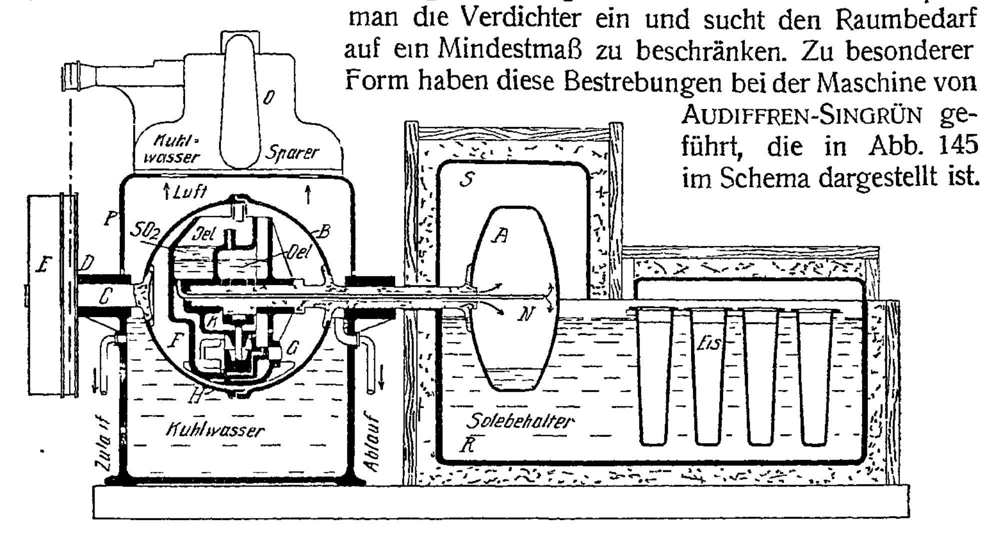


Abb. 145. Schnitt durch die A-S- (Audiffren-Singrun-) Maschine.

In der linken Hohlkugel befindet sich ein kleiner Schwefligsäureverdichter, der mit seinen Kurbelwellenlagern an der Welle hängt, die durch einen Motor angetrieben wird. Ein Belastungsgewicht zwingt den Zylinder, in nahezu senkrechter Stellung zu verharren. Der Kolben wird durch ein Exzenter der Kurbelwelle angetrieben und versetzt durch seine Bewegungen den Zylinder in kleine Schwingungen um den Zapfen *G*, die zur Steuerung des Gasstroms benutzt werden. Der Verdichter drückt den Dampf in den Hohlraum der linken Kugel, die zur Hälfte in Kühlwasser taucht. Infolge der Kühlung kondensiert im Innern der Kugel das SO_2, und die Flüssigkeit sammelt sich infolge ihres höheren *spez. Gew.* auf dem größten Kreis, senkrecht zur Welle. Ein Loffel, der mit dem Verdichtergehäuse verbunden ist, also nicht mitrotiert, streift das flüssige SO_2 ab, das in eine Tasche des Gehäuses abfließt. Von hier leitet eine dünne Röhre, die bei dieser Maschine die Stelle des Regelventils vertritt, durch die hohle Welle hindurch nach dem rechten Hohlraum, der sich mit der Welle mitdreht. Das flüssige Schwefeldioxyd wandert nach außen und nimmt von dem Salzwasser, in das der rechte Hohlkörper taucht, Wärme auf. Es verdampft, und die Dämpfe gehen wieder durch die Hohlwelle, das vorhin erwähnte Röhrchen umspulend, nach dem Kompressor zurück, von dem sie angesaugt und verdichtet werden. Im Innern der linken Kugel befindet sich noch reichlich Öl zur Schmierung der bewegten Teile, das sich von dem flüssigen SO_2 infolge seines abweichenden *spez. Gew.* leicht trennt. Um an Kühlwasser zu sparen, kann man über der linken Kugel einen Ventilator anordnen, der eine lebhafte Verdunstung des Wassers auf der oberen Kugelhälfte und damit eine energische Wärmeabführung bewirkt. Der ganze verwickelte Mechanismus befindet sich in einem luftdicht geschlossenen (verlöteten) Gehäuse, das mit der richtigen Füllung von Schwefeldioxyd und Öl von der Fabrik versandt wird und so jeden Eingriff von außen unmöglich macht. Es ist aber auch unmöglich, bei etwaigem Verschleiß der inneren Teile oder sonstigen Störungen an Ort und Stelle eine Ausbesserung vorzunehmen. Die Maschine ist für kleine Betriebe, denen geschultes Personal völlig fehlt, geeignet.

Es gibt noch mehrere Bauarten von Kleinkältemaschinen, die vollkommen eingekapselt und jedem Eingriffe entzogen sind. Aber auch offene Bauarten, also verkleinerte Großmaschinen, haben sich vielfach eingeführt, insbesondere im Zusammenhang mit einer Automatik, die die Maschine ausschaltet, wenn die Temperatur im Schrank genügend tief ist, und die Maschine wieder einschaltet, wenn die

Temperatur gestiegen ist. Daneben sind Sicherheitsvorrichtungen getroffen, die die Maschine bei Ausbleiben des Kühlwassers abschalten, wenn man nicht, wie sehr oft bei den kleinsten Maschinen, auf das Wasser ganz verzichtet und den Verflüssiger mit Luft kühlt. Die verbreitetste Maschine dieser Art ist wohl die „Frigidaire"-Maschine der General Motors Co., Dayton, doch werden ähnliche Maschinen von vielen anderen Firmen gebaut. Als Kältemittel dient schweflige Säure oder Chlormethyl. Die Möglichkeit des Undichtwerdens der Stopfbüchse ist ein Nachteil der offenen Bauart. Dieses Gebiet des Kältemaschinenbaues ist noch in lebhafter Entwicklung begriffen. Der Stand von 1928 wird dargestellt in R. Plank, „Haushalt-Kältemaschine".

b) Wasserdampf-Kompressionsmaschinen.

Bei der Verwendung von Wasserdampf als Kältemittel in Kompressions-Kältemaschinen entstehen dadurch konstruktive Schwierigkeiten, daß die abzusaugenden Dampfvolumina so überaus groß werden, daß Kompressoren üblicher Bauart nicht verwendbar sind. Man ist aber in der Lage, durch Anwendung von Strahlpumpen, die mit Wasserdampf betrieben werden, die Schwierigkeit zu überwinden. Die Vorteile der Wasserdampf-Kältemaschine ist die Verwendung eines billigen, überall erhältlichen, ungiftigen Kältemittels. Der Nachteil liegt in der mangelnden Wirtschaftlichkeit, da der Dampfverbrauch recht hoch ist. Auch der Verbrauch an Kühlwasser ist beträchtlich. Wo Abdampf kostenlos zur Verfügung steht, können diese Bedenken wegfallen. Diese Maschinen kommen insbesondere für Schiffe und sonst für kleinere Leistungen in Betracht. Sie werden in Deutschland kaum noch gebaut.

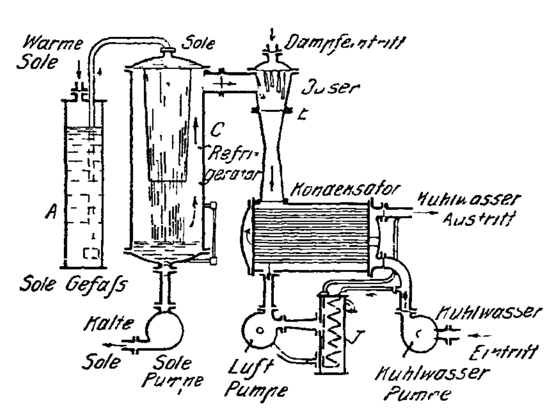


Abb 146. Schema der Kaltemaschine Westinghouse-Leblanc (Riedinger).

Die Wasserdampf-Kältemaschine von Westinghouse-Leblanc ist in Abb. 146 schematisch dargestellt. Die in den Rohrsystemen des Kühlraums angewarmte Salzsole gelangt in das Sammelgefaß *A*. Im Verdampfer *C* herrscht ein tiefes Vakuum, da der Dampfdruck bei den erforderlichen tiefen Temperaturen nur wenige Millimeter Wassersaule beträgt. Durch dieses Vakuum wird die Sole nach *C* eingesaugt und durch ein Sieb in feine Strahlen zerteilt, so daß sie als feiner Regen mit sehr großer Oberfläche durch den Verdampfer herabfallt. Ein Teil des Lösungswassers verdampft, der Dampf wird vom Ejektor *E*, der durch Wasserdampf betatigt wird, abgesaugt und in den Kondensator gedrückt. In diesem wird sowohl der von außen zugeführte Arbeitsdampf als auch der vom Salzwasser herrührende kondensiert und zusammen mit etwa vorhandener Luft durch eine eigenartig konstruierte Luftpumpe fortgeschafft. Diese Luftpumpe braucht zu ihrem Betrieb kuhles Wasser, das von außen angesaugt wird, wenn das Kondensat verlorengehen darf; andernfalls wird das Wasser dem Behälter *J* entnommen und in diesen wieder hineingefördert, so daß stets die gleiche Menge Wasser zirkuliert, die nur um den Betrag des Kondensats vermehrt wird. Da sich das Wasser beim Durchströmen der Luftpumpe erwärmt, wird es in *J* durch eine Kühlschlange gekuhlt. Das Kondensat wird *J* wieder entnommen und dem Dampfkessel und auch dem Kühler *C*, dessen Inhalt sich sonst zu sehr konzentrieren würde, zugeführt. Dem Kondensator und der Kuhlschlange in *J* wird das Kuhlwasser durch eine besondere Kühlwasserpumpe zugeführt. Dem Kühler *C* entnimmt eine Pumpe das Salzwasser, fördert es durch die Rohrsysteme der Kühlräume, in denen es sich erwarmt, und gießt es in den Behälter *A* aus.

2. *Absorptionsmaschinen.*

a) Mit gleichbleibendem Betrieb.

1. Mit Ammoniak arbeitend. *α)* Mit Pumpe arbeitend. Diese Maschinen unterscheiden sich von den Verdichtungsmaschinen dadurch, daß der Verdichter fehlt und seine Wirkung durch Wasser ausgeübt wird, das kalt die Ammoniakdämpfe ansaugt und löst, sie aber bei Erwärmung wieder abgibt. Das Schema einer solchen Anlage zeigt Abb. 147. In dem Ammoniakkessel, auch Kocher genannt,

strömt die reiche, mit Ammoniak gesättigte Lösung von oben nach unten und sammelt sich in dem unteren Teil, in dem sich eine mit Wasserdampf geheizte Rohrschlange befindet. Das Ammoniak wird ausgetrieben, wird am obersten Teil des Kessels abgenommen, im Kondensator verflüssigt und strömt durch das Regelventil nach dem Verdampfer. Die dort gebildeten Dämpfe werden nach dem unteren Teil des Absorbers geführt, den sie von unten nach oben durchströmen. Dabei begegnen sie der vom Kocher kommenden, armen, von Ammoniak zum größten Teil befreiten Lösung und werden von ihr, die sich also anreichert, angesaugt. Die jetzt reiche Lösung wird durch eine kleine Pumpe nach dem Kocher befördert, während von diesem die entgaste Lösung von selbst (infolge der Druckdifferenz) nach dem Absorber strömt. Um zu verhindern, daß die heiße arme Lösung schädliche Wärme

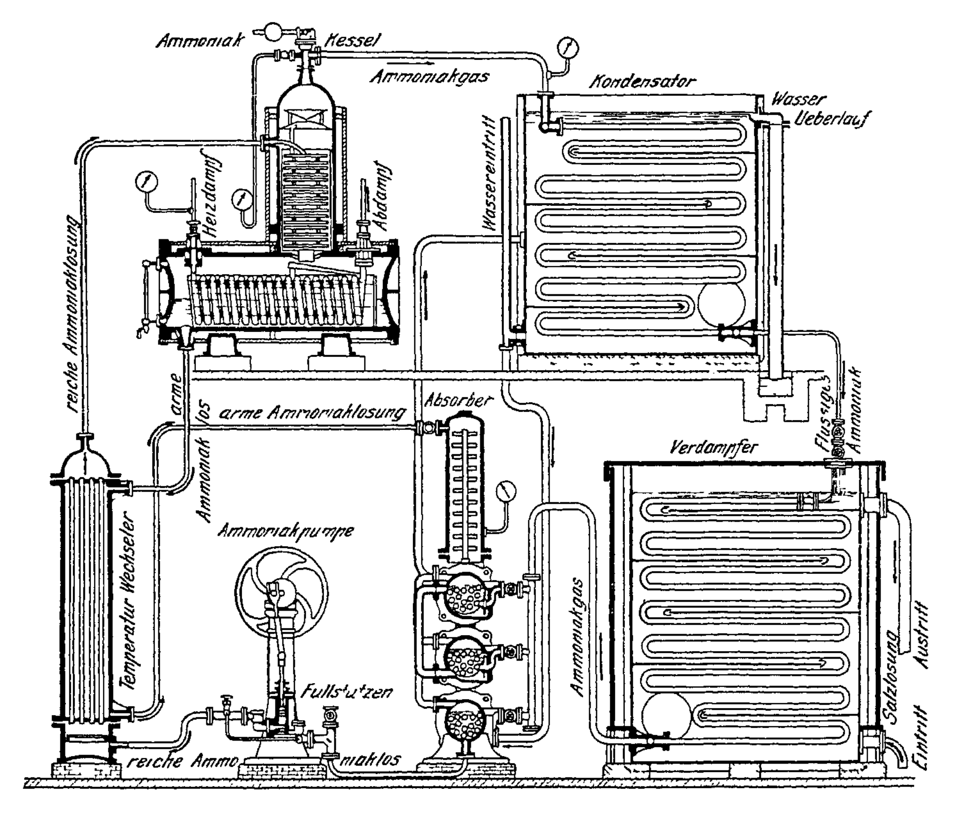


Abb. 147. Schema einer Ammoniakabsorptionsmaschine

nach dem Absorber bringt, gibt sie in einem Temperaturwechsler ihre Wärme an die kalte reiche Lösung ab, die also vorgewärmt in den Kocher kommt. In dem oberen Teil des Kochers, dem Rektifikator, strömt die reiche Lösung den aufsteigenden Dämpfen, in denen etwas Wasserdampf enthalten ist, entgegen und kondensiert dabei den größten Teil des Wasserdampfes, während aus der Lösung eine entsprechende Menge Ammoniak verdampft. Der Vorteil der Absorptionsmaschine ist, daß sie mit Abdampf oder warmen Abgasen betrieben werden kann und daß sie außer der kleinen Salmiakgeistpumpe keine bewegten Teile hat. Der Nachteil ist, daß der Dampfverbrauch und auch der Kühlwasserverbrauch (Absorber und Kondensator brauchen Wasser) hoch sind. Dafür ist aber der Verbrauch ziemlich unabhängig von den Temperaturen in Verdampfer und Verflüssiger. Die Absorptionsmaschinen haben sich in Deutschland bisher nur in Betrieben, die Überschuß an Abdampf haben, eingebürgert. In Amerika finden sie sich häufiger und werden auch vielfach mit Frischdampf betrieben.

Die ungünstige Beurteilung der Absorptionsmaschine beruht zum Teil darauf, daß sie mit der Verdichtungskältemaschine auf falscher Grundlage verglichen wird. Beim Vergleich des Verbrauches an Heizwärme bei der Absorptionsmaschine mit dem Wärmewerte der Verdichterarbeit ist zu beachten, daß in der Absorptionsmaschine die Antriebsmaschine mit enthalten ist. Es wird im Kocher Arbeit gegen den osmotischen Druck geleistet (K. SCHREBER, *Ztschr. Kälte* **35**, 193). Der Vergleich ist also zu ziehen zwischen der Absorptionsmaschine und der Verdichtungsmaschine einschließlich der sie antreibenden Kältemaschine. Ein weiterer Hinderungsgrund ist die Schwierigkeit der Berechnung (F. MERKEL und BOSNJAKOVICZ, Berlin 1929). Wie TAMM in *Ztschr. Kälte* **34**, 41 ermittelt, ist die Absorptionsmaschine dann in Anlage und Betrieb besonders wirtschaftlich, wenn sie durch den Abdampf einer Verdichtungskältemaschine betrieben wird.

Die „normale" Absorptionsmaschine ist verbesserungsfähig. Sie enthält noch an zahlreichen Stellen nichtumkehrbare Vorgänge, welche die Wirksamkeit vermindern. Die sehr geistvolle „umkehrbare Absorptionsmaschine" von EDM. ALTENKIRCH (*D. R. P.* 278 076), deren Theorie in der *Ztschr. Kälte* **1913**, H. 1, 6 und 8 und **1914**, H. 1 und 2 auseinandergesetzt ist, vermeidet die Irreversibilitäten. Infolge der hohen Wirtschaftlichkeit und überaus großen Anpassungsfähigkeit an die verschiedenen Betriebsbedingungen erscheint die reversible Absorptionsmaschine berufen, sich ein sehr weites Anwendungsgebiet zu erobern. Sie ist ganz besonders geeignet, die Wirtschaftlichkeit aller Betriebe, in denen große Wärmemengen verbraucht werden, stark zu erhöhen. Nach Vorschlag von ALTENKIRCH (*D. R. P.* 249 916) wird die Abwärme des Kocherheizdampfes, des Absorbers und des Kondensators zur Bereitung von Warmwasser benutzt, das sehr hohe Temperaturen erhalten kann. Der Verbrauch an Heizdampf ist dabei nur ein Bruchteil dessen, den man bei direkter Erwärmung benötigen würde. Hier liegen noch bedeutende Entwicklungsmöglichkeiten. Die Maschinen nach ALTENKIRCH, gebaut von A. BORSIG, Berlin-Tegel, befanden sich 1929 noch im Versuchsstadium.

β) Ohne Pumpe arbeitend. Bei Absorptionsmaschinen mit kleinster Leistung wird die Salmiakgeistpumpe als Bedienung erfordernd umgangen. Auf Vorarbeiten GEPPERTS (*D. R. P.* 122 948) fußend, haben v. PLATEN und MUNTERS eine Maschine (grundlegendes Patent *D. R. P.* 410 715) entwickelt, die schematisch in Abb. 148 dargestellt ist.

Der Kocher *b* wird vom elektrischen Heizkörper *c* geheizt. Der Ammoniakdampf wird im Rektifikator *d* vom größten Teil des mitgeführten Wasserdampfes befreit, der sich kondensiert und nach *b* zurückfällt. Im Verflüssiger *e* wird das Ammoniak verflüssigt und fällt auf die im Verdampfer *g* angebrachten Rippen. Der Verdampfer ist mit einer Wasserstoffatmosphäre erfüllt, in die hinein das Ammoniak verdunstet. Die Summe der Teildrucke von Wasserstoff und Ammoniak sind im Verdampfer so groß wie der Ammoniakdruck im Verflüssiger, so daß in der ganzen Apparatur der gleiche Druck herrscht. Der mit Ammoniak angereicherte, also schwer gewordene Wasserstoff sinkt herab und gelangt durch Rohr *k* in den etwas tiefer stehenden Abheber *h*. Hier fällt arme wässerige Ammoniaklösung, die durch Rohr *m* oben in den Absorber eintritt, herab und saugt dabei das Ammoniak aus dem entgegenströmenden Gasgemisch auf, das, spezifisch leichter geworden, durch Rohr *l* in den höher stehenden Verdampfer zurückkehrt. Die bei der Absorption des Ammoniaks frei gewordene Wärme wird durch das Kühlwasser in *i* entfernt. Die mit Ammoniak angereicherte Lösung sammelt sich im unteren Teil des Absorbers und muß in den Kocher *b* zurückbefördert werden. Der Flüssigkeitsspiegel in *b* liegt höher als derjenige in *h*. Um diesen Höhenunterschied zu überwinden, führt man die Leitung *n* in Windungen um ein elektrisches Heizelement, das die Lösung bis zum teilweisen Ausscheiden des Ammoniaks erhitzt. Die Ammoniakblasen füllen so viel Raum des die Lösung führenden Rohres *p* aus, daß infolge der Verminderung des durchschnittlichen *spez. Gew.* die Flüssigkeit über den Spiegel in *b* gehoben wird und sich in den Kocher ergießt. Hier wird das Ammoniak völlig ausgetrieben und beginnt den Kreislauf von neuem. Die

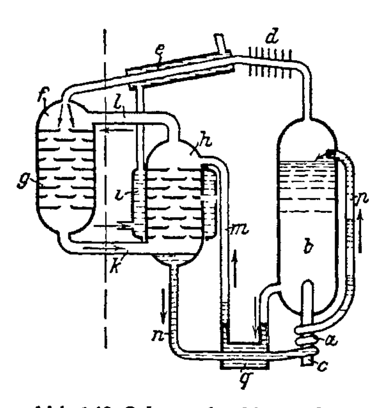


Abb. 148. Schema der Absorptionskältemaschine von v. PLATEN und MUNTERS. *a* Blasenbildner (Austreiber), *b* Austreiber, *c* elektr. Heizkörper, *d* Verflüssiger, *f* Verdampfer, *g* Verteilbleche, *h* Absorber, *i* Kühlwassermantel, *p* Steigrohr, *q* Wärmeaustauscher.

arme, spezifisch schwere Lösung tritt durch die Rohrleitung *m* in den Absorber über, gibt aber vorher im Warmeaustauscher *g* ihre Wärme an die reiche Lösung in *n* ab, wodurch der Wärme- und Wasserverbrauch der Maschine vermindert wird. Das Kühlwasser tritt unten in den Kühlmantel des Absorbers ein und fließt dann durch das äußere Rohr des Verflüssigers *e*. Die neueren Bauformen dieser Maschine sind wesentlich verwickelter als das Schema, da eine Anzahl Einrichtungen zur Erhöhung der Betriebssicherheit und Verbesserung der Wirtschaftlichkeit hinzugekommen sind.

Eine ebenfalls ununterbrochen und ohne Pumpe arbeitende Absorptionsmaschine ist von ALTENKIRCH im *D. R. P.* 439 209 und 441 673 angegeben und wird von den SIEMENS-SCHUCKERT-Werken gebaut. Sie war 1929 noch im Stadium der Entwicklung.

2. Mit Wasserdampf arbeitend. Für ganz kleine Kälteleistungen verwendet man in tropischen Gegenden Maschinen, die aus einer mit Wasser gefüllten, einer mit *konz.* Schwefelsäure gefüllten Flasche und einer Luftpumpe bestehen. Alle 3 Teile sind durch eine Rohrleitung miteinander verbunden. Die Luftpumpe, die von Hand oder durch einen kleinen Elektromotor angetrieben wird, setzt das System unter Vakuum. Die Schwefelsäure absorbiert die Wasserdämpfe, die den Raum erfüllen, so daß immer von neuem Wasser verdunstet, wodurch Wärme gebunden, das verbleibende Wasser abgekühlt wird. Die Abkühlung kann bis zur Eisbildung getrieben werden. Damit die Eisschicht die Verdunstung des Wassers nicht behindert, wird die Apparatur durch den Motor dauernd geschüttelt, so daß die Eisschicht immer wieder zerbricht. Die Pumpe hat nur den Zweck, die Luft — nicht etwa den Wasserdampf — zu entfernen, um die Verdunstungsgeschwindigkeit zu erhöhen. Sie muß während des ganzen Kühlvorgangs in Betrieb bleiben, da durch Undichtigkeiten immer wieder Luft zutritt. Allmählich wird die Schwefelsäure verdünnt, wird weniger wirksam und muß ersetzt werden. Dadurch wird der Betrieb unwirtschaftlich; überdies ist die Handhabung der Schwefelsäure im Haushalt mit Gefahr verbunden (Untersuchung einer Schwefelsäureabsorptionsmaschine von SCHNEIDER, *Ztschr. Kälte* **1927**, 7).

b) Absorptionsmaschinen mit wechselndem Betrieb.

Das Bestreben, die Flüssigkeitspumpe zu vermeiden, hat zur Entwicklung der Absorptionsmaschine mit wechselndem Betrieb geführt, u. zw. wird entweder Wasser oder ein fester Körper als Absorptionsmittel verwandt. *α)* Maschinen mit flüssigem Lösungsmittel. Die Maschinen werden von verschiedenen Firmen in etwas voneinander abweichenden Bauarten hergestellt. Man hat bei diesen Maschinen zwei Perioden zu unterscheiden. Während der ersten wird die Lösung $1-3^h$ lang gekocht, alsdann wird auf Kühlen umgeschaltet. Die Vorgänge seien an Hand der Abb. 149, der Maschine von MANNESMANN, Berlin, beschrieben.

Das „Kochen". Im Kocher *r* befindet sich die elektrische Heizpatrone *t*, die die Ammoniaklösung bis etwa 120° erhitzt. Der Ammoniakdampf steigt durch das rechte Rohr hoch, wird in die Kammer *q* geleitet und durch das aufsteigende Rohr nach dem Wasserabscheider *m* geführt, der von Kühlwasser umgeben ist und kondensierenden Wasserdampf sammelt. Der Ammoniakdampf verflüssigt sich in der Schlange *k*, und das Kondensat sinkt in den Verdampfer *l* herab, der sich in dem Kühlschrank befindet und aus vertikalen, unten durch ein Querrohr miteinander verbundenen Röhren besteht. Das Kühlwasser fließt bei *o* zu, und während des Kochens steht die Lenkplatte unter *o* so, daß das Wasser in die linke Rinne und von dort zu dem linken, oberen Behälter fließt. Ist die Temperatur im Kocher bis auf 120° gestiegen und fast alles Ammoniak in dem Verdampfer gesammelt, so wird auf „Kühlen" geschaltet, u. zw. automatisch. Das Thermometerrohr *a* ist mit einer Flüssigkeit gefüllt, deren Dampf bei 120° einen so hohen Druck erzeugt, daß die Membran *b* nach links ausgebogen wird und einen Stift nach links schiebt, der den Stab *c* entgegen der Federwirkung dreht. Dadurch wird die Festhaltung des Hebels *d*

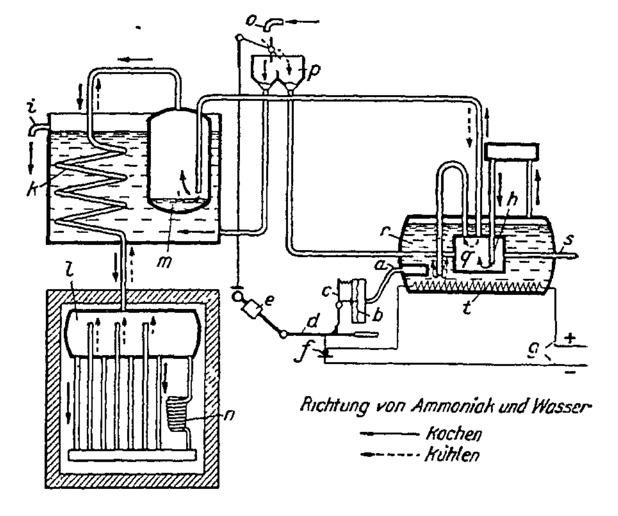


Abb. 149. Absorptionsmaschine von MANNESMANN

freigegeben, das Gewicht *e* fällt nach unten, der elektrische Kontakt bei *f* wird gelöst, so daß die Heizpatrone *t* stromlos wird. Die Prallplatte unter *o* wird so gedreht, daß das Wasser nunmehr in den rechten Behälter *p* und von dort durch den Kocher *r* fließt, der jetzt als Absorber wirkt. Das Rohr *s* geht hinter dem Behälter *q* vorbei. Durch die Kühlung der Lösung in *r* sinkt der Dampfdruck des Ammoniaks stark, da der Dampf von der Lösung absorbiert wird. Das flüssige Ammoniak im Verdampfer beginnt zu sieden und den Schrank zu kühlen. Die Ammoniakdämpfe strömen in Richtung der punktierten Pfeile nach oben, durch die Verflüssigerschlange hindurch, reißen in *m* etwa in größerer Menge angesammeltes Wasser mit, gelangen nach *q* und von dort durch das linke Rohr in das Wasser. Das aus *m* mitgerissene Wasser sammelt sich am Boden von *q* und wird durch das rechte aus *q* aufsteigende Rohr in den Wasserraum des Behälters *r* hinübergedrückt. Die verwickelte Führung des Ammoniaks in *r* ist notwendig, weil beim Kochen das Ammoniak an der Oberfläche austritt, beim Absorbieren der Dampf aber in das Innere der Flüssigkeit geführt werden muß, wenn genügend schnelle Aufnahme erreicht werden soll. *n* im Verdampfer ist ein kleiner Behälter, in dem ein wenig Eis erzeugt werden kann. Das Umschalten vom Kühlen auf Kochen erfolgt von Hand. Die Kühlperiode dauert etwa 20—22 ^{h} oder bei täglich zweimaligem Kochen 9—10 ^{h}.

Es ist bei dieser Maschinengattung wichtig, daß sich im Verdampfer kein Wasser ansammelt, das die Kälteleistung sehr ungünstig beeinflußt. Die Bauarten der einzelnen Firmen unterscheiden sich vor allem durch die Mittel, mit denen in den Verdampfer gelangtes Wasser in den Kocher rückgeführt wird.

β) Maschinen mit festem Lösungsmittel, meist Calciumchlorid, umgehen diese Schwierigkeit, weil eben Wasser überhaupt nicht in der Maschine vorhanden ist. Über die Eigenschaften dieser Maschine berichtet LINGE in *Ztschr. Kälte* **1929**. Diese Maschine ist noch in der Entwicklung begriffen.

3. *Adsorptionsmaschine.*

Als Adsorbens dient Silicagel, als Kältemittel SO_2 (Z. Ice and Refrigeration, März 1928). In ihrem Aufbau und ihrer Wirkungsweise entspricht die Maschine den Absorptionsmaschinen mit festem Lösungsmittel und wechselndem Betriebe. Sie hat sich in Amerika besonders bei Kühlwagen eingeführt, in Europa noch nicht. Eine ausführliche Beschreibung der Anlage findet sich in Chemische Fabrik **1929**, 366. Per 1 *kg* Silicagel, das 25% SO_2 aufnimmt, wird 1—1,5 *kg* Eis in 24^h erzeugt. In einem Kühlwagen sind 425 *kg* Gel enthalten; die Beheizung der Brenner, die zum Austreiben des SO_2 dienen, erfolgt mit Propan. Nach dem Verfahren von F. SIMON, *Ztschr. Kälte* **1927**, H. 12, *D. R. P.* 483 333, kann man durch kräftiges Absaugen von an Kohle adsorbiertem Helium Temperaturen bis herab auf $-269^0 = 4^0$ absolut erreichen und so lange halten, daß Messungen, z. B. der spezifischen Wärme, bei diesen Temperaturen ausgeführt werden können. Die Apparatur ist verhältnismäßig einfach.

III. Kälteverwendung.

Die Verfahren der Kälteverwendung und die Formen der Kühleinrichtungen sind verschieden je nach den Mitteln der Kälteerzeugung und dem Zwecke der Anlage. Im nachstehenden können nur die hauptsächlichsten Verwendungszwecke Berücksichtigung finden, bei denen größere Kältemengen in Frage kommen.

Man kann unterscheiden: 1. Kühlung fester Körper: *a)* durch Eis und Eismischungen, durch festes CO_2, *b)* durch Kältemaschinen;

2. Kühlung von Flüssigkeiten: *a)* durch Eis und Eismischungen, *b)* durch Kältemaschinen;

3. Kühlung erstarrender Massen;

4. Verflüssigung von Dämpfen;

5. Kühlung von Luft und Gasen: *a)* durch Eis, *b)* durch Maschinen.

1. *Kühlung fester Körper.*

Unter festen Körpern sind hier solche verstanden, die eine bestimmte Form haben, auch wenn diese Form die einer äußeren Hülle oder der Verpackung ist, z. B. Tiere, mit Flüssigkeiten gefüllte Flaschen, Konservenbüchsen, Fässer u. s. w.

a) Kühlung durch Eis oder Eismischungen. Man muß unterscheiden zwischen Stoffen, die naß werden dürfen, z. B. Fischen, Fässern, und solchen, die

trocken bleiben oder sogar getrocknet werden müssen, z. B. Fleisch. Fische werden in größtem Maßstabe dadurch gekühlt, daß man sie einfach in Eis einbettet. Sollen sie unter 0° abgekühlt werden, so schüttet man Salz zwischen das Eis. Die Fische gefrieren dann. Ebenso kann man mit Flaschen, auch mit Fässern verfahren. So wurden und werden noch an manchen Orten Bierlagerfässer dadurch gekühlt, daß man sie völlig mit Eis bedeckt (Scharkeller). Das Verfahren hat den Nachteil, daß die Fässer zum Zwecke der Reinigung und Reparatur schwer zugänglich sind. Da das Eis in der Regel nicht sauber ist, muß man Genußmittel, die nicht gewaschen werden können, z. B. Butter, in Papier od. dgl. einschlagen, bevor man sie mit dem Eis in Berührung bringt.

Dürfen die Körper nicht naß werden, so ist eine direkte Berührung mit dem Eis ausgeschlossen. Man kühlt dann die Luft des Raumes, in dem sich die Körper befinden, ab. Die Einrichtungen dafür werden später besprochen werden. Neuerdings kommt hierfür auch feste Kohlensäure (Trockeneis) in Betracht.

b) Kühlung durch Maschinen. Auch hier muß man unterscheiden, ob die zu kühlenden Körper naß werden dürfen oder nicht. Im ersten Falle kann man die Körper direkt in die Salzlösung des Verdampfers tauchen. So werden z. B. nach dem Verfahren von Ottesen (*D. R. P.* 294 413; *Ztschr. Kälte* **1916**) Fische sehr rasch mit ausgezeichnetem Erfolg gefroren, indem man sie in eine Salzlösung von — 15° eintaucht. Dürfen die Körper nicht naß werden, so kann man sie auf Regale aus Röhren legen, die von kalter Sole oder von dem verdampfenden Kaltdampf durchflossen werden. Man wird dann oft zweckmäßig die Körper auf Schalen aus Blech legen, die in die Regale eingeschoben werden und sich leicht hantieren lassen. Durch die Bestrahlung von oben und unten durch die kalten Rohre tritt eine rasche Abkühlung ein. Fische werden auf diese Weise gefroren. Kleinere Gegenstände, z. B. Schokoladenkonfitüren, werden gekühlt, indem man die Behandlung auf Tischen vornimmt, deren hohle Platten von gekühlter Flüssigkeit (Wasser von 0°) durchströmt werden. Fleisch od. dgl., also Körper, die eher trockener als nasser werden dürfen, werden durch kalte Luft gekühlt.

2. *Kühlung von Flüssigkeiten.*

a) Durch Eis. Darf die zu kühlende Flüssigkeit mit Eis in Berührung kommen, so ist es natürlich das einfachste, das Eis in die Flüssigkeit zu werfen. Wenn es sich aber um Kühlung großer Flüssigkeitsmengen, z. B. von Wasser, handelt, erfolgt die Abkühlung rascher, wenn man das Wasser in feinverteilter Form (Brausen) über die Eismengen rieseln läßt, da dann die Berührung auf einer sehr großen Fläche und bei größerer Wassergeschwindigkeit erfolgt. Sollen ruhende Flüssigkeiten gekühlt werden, die nicht mit Wasser gemischt werden dürfen, z. B. Bierwürze in Gärbottichen, in denen sich infolge des Gärprozesses dauernd Wärme entwickelt, so verwendet man Schalen, die auf der Flüssigkeit schwimmen und mit Eis gefüllt werden. Der Boden und die eintauchenden Seitenwände wirken kühlend. Die Abkühlung ruhender warmer Flüssigkeiten durch Eisschwimmer geht ziemlich langsam vor sich. Wenn daher Flüssigkeiten rasch abgekühlt werden müssen, wie z. B. Milch, um die Entwicklung schädlicher Bakterien zu verhindern, so läßt man sie über ein Schlangensystem herabrieseln, das von kaltem Wasser durchströmt wird. Das Wasser erwärmt sich dabei und wird durch Eis wieder abgekühlt.

b) Kühlung von Flüssigkeiten durch Maschinen. Die Kühlung erfolgt hier stets durch Rohre, die innen von gekühltem Wasser oder Salzwasser oder auch von verdampfendem Kältemittel durchströmt werden. Handelt es sich um ruhende Flüssigkeiten, z. B. Bier in Gärbottichen, so werden kleine Rohrsysteme (Abb. 151, S. 412) eingehängt, die an die Kühlleitung zuweilen durch Gummischläuche angeschlossen werden. Bei bewegten Flüssigkeiten verwendet man Berieselungskühler von zylindrischer (Abb. 150; vgl. Bd. **II**, 356, Abb. 127) oder ebener Form, namentlich wenn es sich

darum handelt, große Mengen rasch um große Temperaturunterschiede zu kühlen. Wird die Flüssigkeit durch direkte Verdampfung des Kältemittels gekühlt, so verwendet man Einrichtungen nach Art der Abb. 137, S. 401 oder, wenn die Behälter große Flüssigkeitsmassen fassen sollen, rechteckige Gefäße mit Schlangen, wie sie bei Eisgeneratoren (s. Abb. 152) üblich sind. Schließlich kann man auch die sehr wirksamen Doppelrohrapparate oder andere Formen von Röhrenapparaten wählen. Bei der Entscheidung der Frage, ob man mit gekühltem Süßwasser, mit Salzwasser oder mit dem verdampfenden Kältemittel (mit direkter Verdampfung) kühlen soll, spielen so zahlreiche Umstände mit, daß sich allgemeine Gesichtspunkte nicht geben lassen. In sehr vielen Fällen ist ausschlaggebend, daß Ausscheidungen durch zu starke Kühlung in der Flüssigkeit nicht eintreten dürfen; dann wird man unmittelbare Verdampfung nicht wählen, da hier leicht zu tiefe Temperaturen an den Rohren auftreten. Besteht die Gefahr, daß beim Auftreten von kleinen Undichtigkeiten und Ausströmen von Salzwasser die zu kühlende Flüssigkeit verdorben wird, z. B. bei Bier, so wird man durch Süßwasser kühlen. Man läßt das Kühlmittel in der Regel durch die Rohre und die zu kühlende Flüssigkeit um die Rohre strömen, da sonst beim Ausscheiden von Krystallen od. dgl. die Rohre verstopft werden würden.

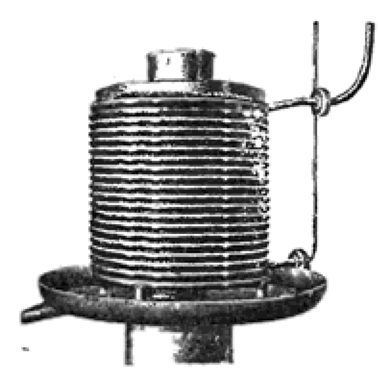


Abb. 150. Zylinderkühler für Milch.

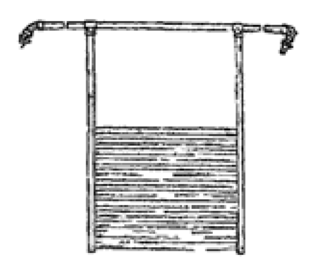


Abb. 151. Garbottichkuhler.

3. *Kühlung erstarrender Massen.*

In ausgedehntem Maße findet die künstliche Kälteerzeugung Anwendung zur Erzeugung von Eis und zum Auskrystallisieren von Salzen durch Abkühlung gesättigter Lösungen, zum Erhärten von Fetten, Schokolade u. dgl. Die Kühlung erfolgt entweder durch Eintauchen beweglicher gefüllter Behälter in kalte Salzlösung, durch Kühlung der erstarrenden Masse durch in der Masse befindliche gekühlte Flächen, durch Einspritzen der Masse in kaltes Wasser oder durch Umspülen mit kalter Luft. Die Erzeugung von Eis findet fast ausschließlich in Zellen statt, die in den Soleinhalt des Verdampfers eingehängt werden. Eine Anordnung des Eiserzeugers einer kleinen Anlage zeigt Abb. 152.

Die flachgewickelten Schlangen liegen hier unter den Zellen und sind von diesen durch ein horizontales Blech getrennt, das vorn und hinten hochgezogen ist. Im vorderen (linken) senkrechten Teil dieses Bleches ist ein Schraubenrührwerk angeordnet, das von außen durch Riemen angetrieben wird und das fur einen lebhaften Soleumlauf zwischen dem oberen und dem unteren Teil sorgt. Die Zellen, aus verzinktem oder verbleitem Eisen hergestellt, liegen bei der dargestellten Ausführung in einem festen Rahmen und konnen einzeln von Hand herausgezogen werden. Oben ist das Gefaß mit kraftigen Holzbohlen bedeckt, die das Gewicht eines Mannes aushalten können und eine Isolierung darstellen. Die Wände des Gefäßes sind stets gut mit Korkstein od dgl. gegen Kälteverlust geschützt (in der Abbildung ist diese Isolierung nicht dargestellt). Die Schlangen können natürlich auch auf andere Weise, wie z. B. zwischen, unter oder neben den Zellen, angeordnet sein. Bei größeren Eiserzeugern — man baut sie bis zu 50 000 *kg* Tagesleistung — ist eine Reihe von Hilfsvorrichtungen erforderlich.

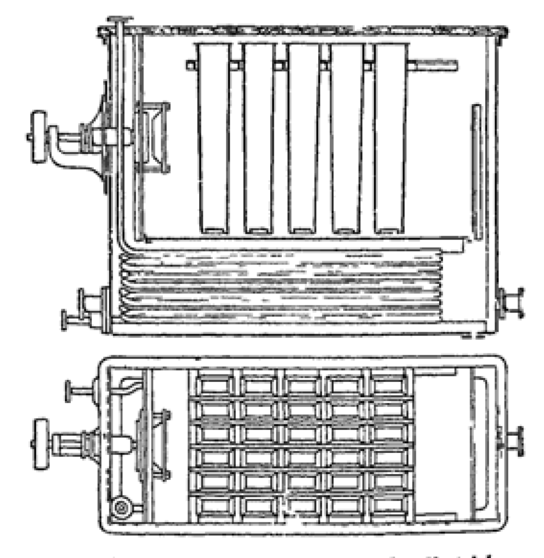


Abb. 152. Eiserzeuger für Handbetrieb.

Die Zellen werden durch bewegliche, auf Rollen laufende Rahmen in Reihen zusammengefaßt, die durch einen Kran gehoben und befördert werden. Der Vorgang des Eisziehens spielt sich dann in folgender Weise ab. Der Laufkran hebt die ganz durchgefrorene Zellenreihe vorne durch die an dieser Stelle geöffnete Holzabdeckung hindurch und taucht sie in das Taugefäß. Dieses enthält Wasser, das durch Dampf angewärmt wird und das die Eisblöcke ein klein wenig anschmilzt, so daß sie nicht mehr an den Wänden der Zellen haften. Diese werden auf eine Kippvorrichtung gesetzt und mit ihr umgelegt. Die Blöcke rutschen jetzt aus den Zellen auf einen Tisch, von dem sie entfernt werden. Der Kran fährt nun nach dem andern Ende des Eiserzeugers und hält die Zellen vor ein Füllgefäß, von dem sie neu gefüllt werden. Inzwischen hat der Maschinist die im Erzeuger befindlichen Zellenrahmen durch Drehen an einem Handrad um die Breite einer Zelle nach vorne gerückt, so daß jetzt unter einer hinteren Öffnung in der Abdeckung Platz für die gefüllte Zellenreihe wird, die an dieser Stelle eingesetzt wird. Unter der vorderen Öffnung der Abdeckung ist dabei eine neue ausgefrorene Zellenreihe erschienen, die in gleicher Weise behandelt wird. Um Krystalleis zu erzielen, verwendet man entlüftetes destilliertes Wasser. Aus Rohwasser kann man gutes Klareis erzielen, wenn man das Wasser in den Zellen durch Schütteln mit schwertartigen Flossen oder durch Einblasen von Luft bewegt.

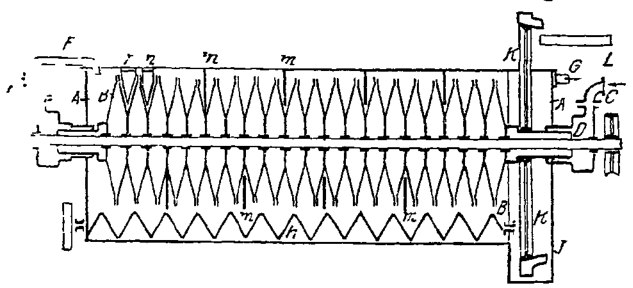


Abb. 153. SOLVAY-Krystallisator.

Ganz ähnliche Einrichtungen wie die beschriebenen kann man vorsehen, wenn es sich um die Abscheidung von Krystallen aus der Mutterlauge handelt, z. B. von Schwefelsäuremonohydrat-Krystallen (*Ztschr. Kälte* **1901**, H. 1). In vielen Fällen ist es zweckmäßig oder allein möglich, die Kälte übertragenden Flächen in die erstarrende Masse einzutauchen, also das dem eben beschriebenen entgegengesetzte Verfahren einzuschlagen. Abb. 153 zeigt einen Krystallisator nach SOLVAY (*D. R. P.* 263690).

Der Behälter *A* wird mit *konz.* warmer Mutterlauge gefüllt, und die rotierenden Scheiben *B* werden von kalter Sole durchströmt. Infolge der Abkühlung scheiden sich an den Scheibenflächen Krystalle aus, die bei der Drehung der Scheiben von den Schabern *N* abgekratzt werden, herunterfallen und durch die Schnecke nach rechts befördert werden. Dort werden die Krystalle durch die Förderscheibe *K* gehoben und auf die Förderrinne *L* ausgeschüttet. Die *konz.* Lauge fließt links durch das Rohr *F* ein, wird durch die Zwischenwände *M* gezwungen, nur ganz langsam nach rechts zu strömen, und fließt rechts bei *G* ab.

Über die Einrichtungen und Anordnungen (Abb. 154) bei Auskrystallisation von Glaubersalz im Großbetrieb s. PABST, Die Kältemaschinen in der chemischen Industrie, *Ztschr. Kälte* **1925**, 51, sowie Kaliindustrie, S. 352.

Bei der Erzeugung von Margarine und Pflanzenfetten (s. Speisefette) werden die Fettmassen dadurch zum Erstarren gebracht, daß sie in gekühltes Süßwasser gespritzt werden. Sie erstarren dabei und können, da sie leichter als Wasser sind, bequem von der Wasseroberfläche entfernt werden. Oder die Masse wird in dünner Schicht auf von innen stark gekühlte rotierende Walzen gegossen, auf deren Oberfläche sie sofort erstarrt. Sie wird durch Schaber abgenommen. Ein sehr einfaches Verfahren, das viel in der Fett- und Ölindustrie angewendet wird, besteht in der Abkühlung der Masse in Schalen, die in einen gekühlten Raum gebracht werden. Es ist im Betrieb sehr bequem; jedoch ist der Raumbedarf groß, da die Abkühlung bei größeren Gefäßen ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt. Zur Beschleunigung der Kühlung kann man die Luft durch einen Ventilator in lebhafte

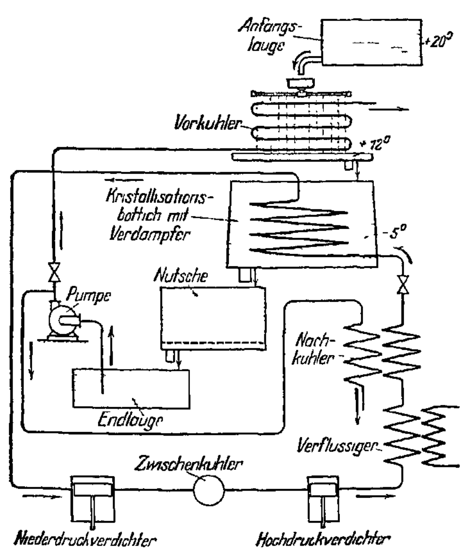


Abb. 154. Auskrystallisation von Glaubersalz mit künstlicher Kühlung.

Bewegung versetzen. In der Schokoladenindustrie (s. Bd. VI, 311) verwendet man z. B. vorteilhaft Kühlschränke, bei denen sich über der Schokolade ein Luftkühler befindet und ein Ventilator die Luft zwischen der erstarrenden Masse und dem Kühler in Zirkulation erhält. Die Schokolade liegt in Formen auf Schalen, die durch ein Förderband langsam von rechts nach links bewegt werden. Die Geschwindigkeit ist so geregelt, daß die Schokolade, wenn sie am linken Ende des Schrankes angelangt ist, durchgekühlt ist.

Es bedarf kaum eines besonderen Hinweises, daß man bei der Größenberechnung von Kühlanlagen die Erstarrungswärme der auskrystallisierenden Massen mit zu berücksichtigen hat.

4. *Die Verflüssigung von Dämpfen.*

Sie erfolgt in genau derselben Weise wie im Verflüssiger der Kältemaschine selbst, nur daß an Stelle des Kühlwassers gekühltes Salzwasser tritt. Man kann bei Verwendung von geschlossenen Verflüssigern auch den Dampf direkt durch das verdampfende Kältemedium kühlen und verflüssigen. In diesem Falle wird man bei der Herstellung des Verflüssigers besonders sorgfältig sein müssen, damit Undichtigkeiten vermieden werden, die zu einer Vermischung der Gase führen können.

5. *Kühlung von Luft und Gasen.*

In ausgedehntestem Maße wird die Kälte zur Kühlung von Räumen, d. h. der in diesen Räumen befindlichen Luft, verwendet. Bei der Kühlung von Luft ist besonders darauf zu achten, daß die in ihr enthaltene Feuchtigkeit bei der Temperaturerniedrigung zum Teil niedergeschlagen wird und daß dann die Verflüssigungswärme abzuführen ist. Es muß daher kurz auf die Eigenschaften des Wasserdampfes in der Luft eingegangen werden.

Gesättigter Wasserdampf von −10 bis +24°.

Temperatur Grad	Druck in *mm Hg*	*Spez. Gew.* *g* pro *m*³	Temperatur Grad	Druck in *mm Hg*	*Spez. Gew.* *g* pro *m*³
−10	2,2	2,22	8	8,0	8,13
− 8	2,5	2,58	10	9,2	9,3
− 6	2,9	3,01	12	10,5	10,7
− 4	3,4	3,55	14	12,0	12,1
− 2	4,0	4,10	16	13,6	13,7
± 0	4,6	4,74	18	15,5	15,4
+ 2	5,3	5,41	20	17,5	17,3
+ 4	6,1	6,21	22	19,8	19,4
+ 6	7,0	7,09	24	22,4	21,8

Wenn sich der Wasserdampf in einem luftleeren Raume befindet und mit flüssigem Wasser in Berührung — also sicher gesättigt und nicht überhitzt — ist, dann hat er bei jeder Temperatur die in der Tabelle angegebene Spannung und das zugehörige Raumgewicht. Ist aber der Raum mit Luft erfüllt, so kann der Wasserdampf diese Spannung und dieses Raumgewicht haben, und dann sagt man, die Luft ist mit Wasserdampf gesättigt. Enthält die Luft weniger Wasserdampf, als der Tabelle entspricht, ist also die Dampfspannung und das *spez. Gew.* geringer, so heißt die Luft ungesättigt, da sie eben noch bis zur völligen Sättigung Feuchtigkeit aufnehmen könnte. Das Gewicht der in 1 m^3 Luft enthaltenen Dampfmenge in *g* heißt der „absolute Feuchtigkeitsgehalt", die der Tabelle entsprechende „maximaler Feuchtigkeitsgehalt". Das Verhältnis des absoluten zum maximalen heißt „relativer" Feuchtigkeitsgehalt. Letzterer wird häufig in Prozenten ausgedrückt.

Beispiel: Luft von 20° enthalte 10 *g* Dampf pro 1 m^3. Da der maximale Gehalt laut Tabelle 17,5 g/m^3 ist, so ist der relative $\frac{10}{17,5} = 0,57$ oder 57%.

Kühlt man ungesättigte Luft ab, so wird ihr relativer Feuchtigkeitsgehalt immer größer, bei einer bestimmten Temperatur — dem Taupunkt — zu 100%; bei weiterer Abkühlung bedeckt sich die Kühlfläche mit Wasser bzw. bei sehr kalten Flächen mit Reif. Da nun beim Niederschlagen von Dampf sehr beträchtliche Wärmemengen, rund 600 *Kcal./kg* frei werden, muß man dieser Kondensation bei der Berechnung des Kältebedarfs durchaus Rechnung tragen.

Es sollen z. B. 1000 m^3 Luft von 15° und 70% Feuchtigkeit auf −3° abgekühlt werden. Der Kältebedarf setzt sich zusammen aus der Wärme, die der trockenen Luft zu entziehen ist, und der Kondensationswärme bzw. der Erstarrungswärme des Wasserdampfes. Die spezifische Wärme der Luft beträgt 0,31 *Kcal.* pro 1 m^3 (d. h. 1 m^3 Luft müssen 0,31 *Kcal.* zugeführt werden, um es um 1° zu erwärmen). Diese Zahl trifft genau zwar nur für 0° zu, aber die Fehler sind innerhalb der in der Kältetechnik vorkommenden Temperaturen nicht erheblich. 1 m^3 Luft bei 15° und 70% enthält $0{,}7 \cdot 12{,}8 = 9{,}0$ *g* Wasserdampf, 1 m^3 von −3° nur 3,7 *g*; es fallen also pro 1 m^3 $9{,}0 - 3{,}7 = 5{,}3$ *g* aus und im ganzen $1000 \cdot 5{,}3$ *g* = 5,3 *kg*. Um 1 *kg* Dampf niederzuschlagen, sind rund 600 *Kcal.* abzuführen, und wenn das Kondensat wie hier gefriert, außerdem noch 80.

Es sind demnach im ganzen abzuführen:

für die Kühlung der Luft $1000 \times 18 \times 0{,}31 = 5580$ *Kcal.*
„ „ Trocknung „ „ $5{,}3 \times 680 = 3604$ „
Summe 9184 *Kcal.*

(Diese Art der Rechnung ist nicht ganz genau, da sie die Zusammenziehung der Luft bei Abkühlung und Entfeuchtung nicht berücksichtigt und ein wenig mehr als 5,3 *kg* Wasser ausfallen. Der Fehler ist aber sehr gering.) Führt man der Luft von −3° wieder 5580 *Kcal.* durch trockene Heizflächen zu, so nimmt sie die Temperatur von 15° wieder an. Da aber der Dunstgehalt nur 5,7 *g* pro 1 m^3 ist, so beträgt der relative Feuchtigkeitsgehalt jetzt nur $\frac{5{,}7}{12{,}8} = 0{,}44$ oder 44%.

a) Kühlung von Gasen durch Eis.

Die Kühlung kleiner Räume kann in wirtschaftlicher Weise durch Eis erfolgen. Wenn es sich um Kühlung geschlossener Gefäße, wie Flaschen, Fässer, handelt, bei denen ein Verderben durch zu große Feuchtigkeit nicht zu befürchten ist, kann man einfache Gefäße im Raum aufstellen, die mit Eis gefüllt werden. In Brauereien findet man vielfach Eiskeller, die den zu kühlenden Raum ganz oder teilweise umgeben oder auch über ihm angeordnet sind. Die Kühlung erfolgt durch die Wand hindurch.

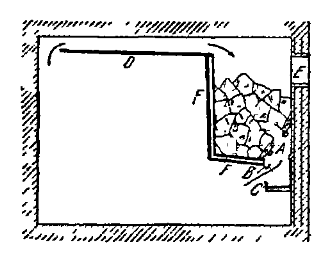


Abb. 155. Eiskühlung.

Wenn in dem Kühlraum aber Fleisch od. dgl. aufbewahrt werden soll, also Gegenstände, die keineswegs naß werden dürfen, die sogar durch die Luft getrocknet werden müssen, um Schimmelbildung zu verhindern, so müssen besondere Anordnungen getroffen werden. Abb. 155 zeigt eine Anlage zum Kühlen von Fleisch mittels Eis im Aufriß.

Durch die Öffnung *E* der Wand des Kühlraums wird das Eis etwa einmal am Tag in einen Eisbehälter geworfen, der gegen den Raum durch die isolierte und wasserdichte Wand *F* abgeschlossen ist. Der Boden des Eisbehälters ist aber teilweise offen und nur durch den Rost *A* verdeckt, der ein Hindurchfallen der Eisstücke verhindert, der Luft aber freien Durchtritt gewährt. An den oberen Teil der Wand *F* schließt sich eine „falsche Decke" *D*. Die Luft, die sich im Eisbehälter befindet, gibt ihre Wärme und auch einen Teil ihrer Feuchtigkeit an das Eis ab. Da sie kälter ist als die Raumluft von etwa +5°, sinkt sie durch den Rost *A* hindurch in den Raum herab. Sie hat 0 bis +1° und 100% Feuchtigkeitsgehalt. Durch die Berührung mit den im Raum hängenden Fleischstücken erwärmt sich die Luft auf +4 bis +6°, wobei ihr relativer Feuchtigkeitsgehalt sinkt, die Luft also noch etwas Feuchtigkeit vom Fleisch aufnehmen kann und so trocknend wirkt. Die warme Luft steigt nach oben und wird durch die falsche Decke nach dem Eisbehälter geleitet, in dem sie wieder gekühlt wird. Infolge der Wärmeabgabe an die Luft schmilzt das Eis im Behälter. Das Tauwasser wird durch die Rinnen *B* und *C* abgeführt.

Will man tiefere Temperaturen als ±0 bis +4° erzeugen, will man trockene Luft haben, so kann man bei kleineren Anlagen kaltes Salzwasser durch an der Decke des Kühlraums angebrachte Rohre umlaufen lassen. Das Salzwasser erwärmt sich dabei und muß durch Eis wieder abgekühlt werden. Meistens verwendet man ein hohes Blechgefäß, das mit einer Salz-Eis-Mischung vom Verhältnis 1 : 10 gefüllt ist. Eine kleine Pumpe saugt das Schmelzwasser von etwa −10° ab, drückt es durch die Rohre und gießt es in Form eines Regens wieder auf das Eisgemisch aus. Die Luft im Kühlraum kühlt sich an den Rohren ziemlich stark (etwa −3°) ab, sinkt infolge ihrer größeren Dichte oder durch einen Ventilator gefördert herab. Die tiefere Abkühlung bringt eine höhere Trockenheit mit sich.

b) Kühlung von Gasen durch Maschinen.

Handelt es sich um Beseitigung größerer Wärmemengen, so wird die Kühlung mit Eis unwirtschaftlich, und man verwendet Kältemaschinen. Die Kühlung kann in verschiedener Weise erfolgen:

1. Innenkühlung: *a)* mit direkter Verdampfung; *b)* mit Sole.

2. Außenkühlung; *a)* mit trockenem Luftkühler: α) mit direkter Verdampfung, β) mit Sole; *b)* mit nassem Luftkühler: α) mit direkter Verdampfung, β) mit Sole; α_1) Scheibenkühler, β_1) Regenkühler.

3. Gemischte Kühlung.

Von Innenkühlung spricht man, wenn sich die Kühleinrichtung im Innern des Kühlraums befindet. Die Kühleinrichtung besteht aus Gruppen von glatten oder mit Rippen versehenen Rohren, die an der Decke oder auch an den Seitenwänden angeordnet sind. Die Rohre sind stets so anzuordnen, daß sich ein natürlicher Luftumlauf einstellt, der auch wohl durch einen Ventilator verstärkt wird. Die Rohre können von Salzwasser oder vom verdampfenden Kältemittel durchflossen sein. Abb. 156 zeigt das Schema einer Anordnung mit unmittelbarer Verdampfung, bei der also die Rohre im Kühlraum den Verdampfer selbst bilden. Die Rohre werden meist in Form von glatten Schlangen mit möglichst wenig Dichtungsstellen

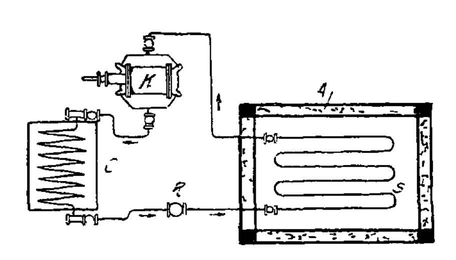


Abb. 156.
Schema einer Dampfkühlungsmethode.
A Kühlraum; *S* Kühlrohrsystem; *C* Verflüssiger; *K* Verdichter; *R* Regelventil.

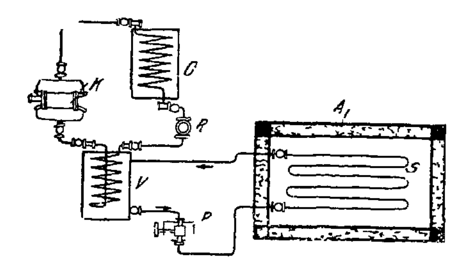


Abb. 157.
Schema der Soleröhrenkühlung.
A Kühlraum; *S* Kühlrohrsystem; *C* Verflüssiger; *K* Verdichter; *R* Regelventil; *P* Pumpe; *V* Verdampfer.

ausgeführt. Bei größeren Anlagen mit verzweigten Rohrleitungen ergeben sich bei Kühlung durch das verdampfende Kältemittel zuweilen Schwierigkeiten in der Regelung der Temperaturen. Diese treten nicht auf bei Kühlung durch Sole nach dem Schema Abb. 157. Das liegt daran, daß bei gleicher Kälte sehr viel mehr Salzwasser zur Verteilung auf die verschiedenen Rohrstränge kommt als etwa flüssiges Ammoniak und daß die richtige Verteilung bei kleinen Mengen schwierig ist.

In den Bierlagerkellern ist es üblich, die Kühlrohre an der Decke anzubringen. Die abgekühlte Luft sinkt in der Mitte herab, erwärmt sich an den Fässern und steigt an den Wänden wieder hoch. Bei Kühlanlagen für Fleisch od. dgl. wird die Luftbewegung durch einen Ventilator unterstützt, der auch die Beschaffung von frischer Luft bewirkt; ferner ist durch Anbringen von Tropfrinnen unter den Röhren für die Entfernung des Tauwassers Sorge zu tragen, das sich an den Röhren niederschlägt.

Wenn der Luft große Wärmemengen entzogen werden sollen, insbesondere wenn ein bestimmter Feuchtigkeitsgehalt innegehalten werden soll, dann verwendet man besondere „Luftkühler“, die sich in den meisten Fällen außerhalb des Kühlraums befinden.

Der Luftkühler besteht (Abb. 158) im allgemeinen aus Rohrschlangen, in denen entweder kalte Sole fließt oder das Kaltemittel verdampft. Ein Ventilator saugt aus dem Kühlraum Luft an, drückt sie durch den Luftkühler und wieder in den Kühlraum zurück. Während des Betriebs setzt sich Reif an den Rohrschlangen ab, der bei zu großer Dicke die Wirksamkeit des Kühlers beeinträchtigen würde. Um

ihn zu entfernen, stellt man die Zuführung des Ammoniaks bzw. der Sole ab und läßt entweder warme Luft über den Kühler streichen oder Wasser darüber rieseln. Bei Luftkühlern mit unmittelbarer Verdampfung kann man die Ventile so schalten, daß der Kühler vorübergehend als Verflüssiger wirkt, der Reif also durch das sich verflüssigende Kältemittel abgebaut wird. Zur Aufnahme des Tauwassers und des Rieselwassers dient eine Schale aus Blech oder Zement, auf der der Luftkühler steht.

Der Wunsch, die Kühlflächen dauernd frei von Schnee zu halten, führt dazu, sie dauernd zu berieseln, natürlich nicht mit Wasser, sondern mit Sole, also mit nassen Flächen zu arbeiten. Der Vorteil der wirksameren Flächen wird erkauft durch einen ständigen Verbrauch an Salz, da die Sole durch das Tauwasser verdünnt wird und durch ständigen Zusatz von Salz auf einer gewissen Konzentration erhalten werden muß. Der Gefahr, daß durch die Luft Wassertröpfchen mitgeführt werden, ist durch Verringerung der Luftgeschwindigkeit, den Einbau von Sieben und Hochführen der Luftleitung hinter dem Kühler zu begegnen.

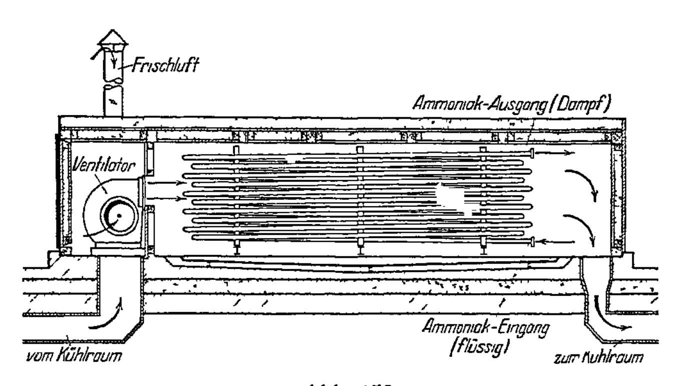


Abb. 158.
Luftkühler mit unmittelbarer Verdampfung des Ammoniaks.

Ein Mitreißen der Tröpfchen ist bei dem Scheibenkühler der Ges. für Lindes Eismaschinen (Abb. 159) ausgeschlossen. Der Kühler besteht aus einer Reihe — in Abb. 159 5 — paralleler Wellen, die durch Ketten von einem Motor aus in Drehung versetzt wird. Auf jeder Welle sitzen mit geringen Abständen voneinander sehr viele Blechscheiben von 2—3 *m* Durchmesser, die mit ihrem unteren Drittel in kaltes Salzwasser eintauchen. Bei der Drehung gelangen die kalten benetzten Flächen nach oben und werden von der zu kühlenden Luft umspült, die ihre Wärme, aber auch ihre Feuchtigkeit und den Gehalt an Staub und Bakterien an das Salzwasser

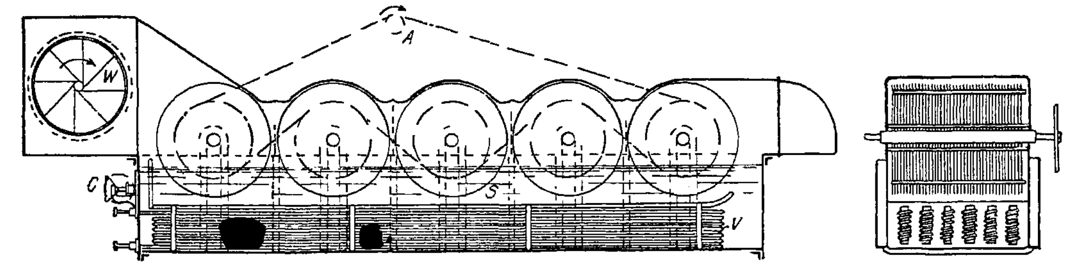


Abb. 159. Lindescher Scheibenluftkühler. *A* Antrieb; *C* Rührwerk: *S* Salzsole, *V* Verdampfer; *W* Ventilator.

abgibt. Da die Drehung der Scheiben Energie verbraucht, hat man auch Kühler mit feststehenden Scheiben gebaut, bei denen die Sole durch Pumpen gehoben wird und über die Bleche herabrieselt. Hier verbrauchen die Pumpen Arbeit.

In neuerer Zeit werden mit sehr gutem Erfolge Luftkühler verwendet, die aus einer mit Sole berieselten Schüttung von Raschig-Ringen bestehen, durch die von unten nach oben Luft gepreßt wird. Damit die Luft keine Soletropfen mitreißt, ist über der Solezuführungsstelle noch eine Schicht Ringe angeordnet (Abb. 160, S. 418).

Bei Anordnung eines „Luftkühlers“ und bei größerer Kälteleistung sind wegen der geringen spezifischen Wärme der Luft durch den Ventilator recht beträchtliche Luftmengen zu fördern. Diese müssen im Kühlraum so verteilt werden, daß nirgends tote Ecken entstehen, in denen die Luft steht und die Bildung von Schimmel und Gerüchen gefördert wird, daß aber auch keine unerträglichen Zugerscheinungen

ihn zu entfernen, stellt man die Zuführung des Ammoniaks bzw. der Sole ab und läßt entweder warme Luft über den Kühler streichen oder Wasser darüber rieseln. Bei Luftkühlern mit unmittelbarer Verdampfung kann man die Ventile so schalten, daß der Kühler vorübergehend als Verflüssiger wirkt, der Reif also durch das sich verflüssigende Kältemittel abgebaut wird. Zur Aufnahme des Tauwassers und des Rieselwassers dient eine Schale aus Blech oder Zement, auf der der Luftkühler steht.

Der Wunsch, die Kühlflächen dauernd frei von Schnee zu halten, führt dazu, sie dauernd zu berieseln, natürlich nicht mit Wasser, sondern mit Sole, also mit nassen Flächen zu arbeiten. Der Vorteil der wirksameren Flächen wird erkauft durch einen ständigen Verbrauch an Salz, da die Sole durch das Tauwasser verdünnt wird und durch ständigen Zusatz von Salz auf einer gewissen Konzentration erhalten werden muß. Der Gefahr, daß durch die Luft Wassertröpfchen mitgeführt werden, ist durch Verringerung der Luftgeschwindigkeit, den Einbau von Sieben und Hochführen der Luftleitung hinter dem Kühler zu begegnen.

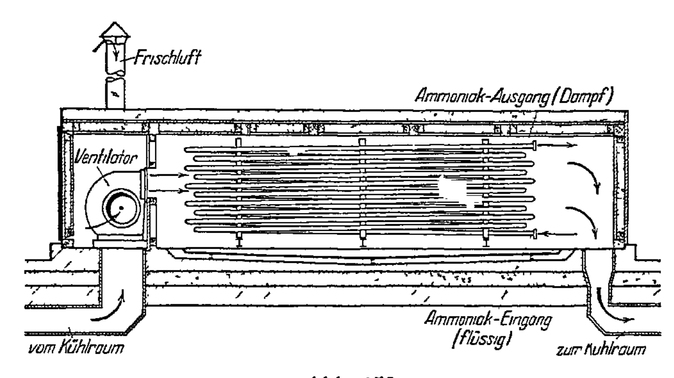


Abb. 158.
Luftkühler mit unmittelbarer Verdampfung des Ammoniaks.

Ein Mitreißen der Tröpfchen ist bei dem Scheibenkühler der GES. FÜR LINDES EISMASCHINEN (Abb. 159) ausgeschlossen. Der Kühler besteht aus einer Reihe — in Abb. 159 5 — paralleler Wellen, die durch Ketten von einem Motor aus in Drehung versetzt wird. Auf jeder Welle sitzen mit geringen Abständen voneinander sehr viele Blechscheiben von 2—3 *m* Durchmesser, die mit ihrem unteren Drittel in kaltes Salzwasser eintauchen. Bei der Drehung gelangen die kalten benetzten Flächen nach oben und werden von der zu kühlenden Luft umspült, die ihre Wärme, aber auch ihre Feuchtigkeit und den Gehalt an Staub und Bakterien an das Salzwasser

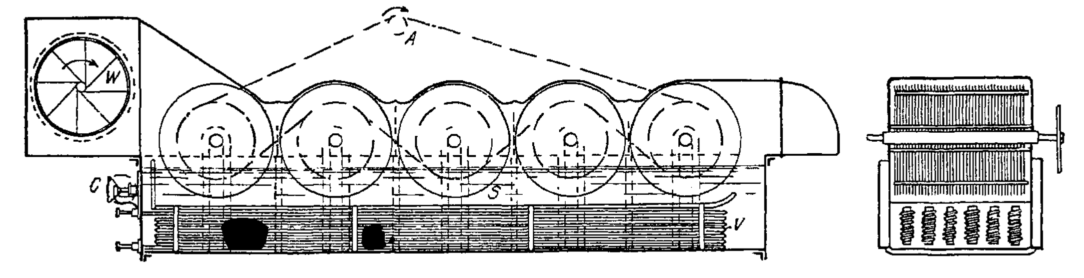


Abb. 159. LINDEscher Scheibenluftkühler. *A* Antrieb; *C* Ruhrwerk: *S* Salzsole, *V* Verdampfer; *W* Ventilator.

abgibt. Da die Drehung der Scheiben Energie verbraucht, hat man auch Kühler mit feststehenden Scheiben gebaut, bei denen die Sole durch Pumpen gehoben wird und über die Bleche herabrieselt. Hier verbrauchen die Pumpen Arbeit.

In neuerer Zeit werden mit sehr gutem Erfolge Luftkühler verwendet, die aus einer mit Sole berieselten Schüttung von RASCHIG-Ringen bestehen, durch die von unten nach oben Luft gepreßt wird. Damit die Luft keine Soletropfen mitreißt, ist über der Solezuführungsstelle noch eine Schicht Ringe angeordnet (Abb. 160, S. 418).

Bei Anordnung eines „Luftkühlers" und bei größerer Kälteleistung sind wegen der geringen spezifischen Wärme der Luft durch den Ventilator recht beträchtliche Luftmengen zu fördern. Diese müssen im Kühlraum so verteilt werden, daß nirgends tote Ecken entstehen, in denen die Luft steht und die Bildung von Schimmel und Gerüchen gefördert wird, daß aber auch keine unerträglichen Zugerscheinungen

auftreten. Man wird also die Luftkanäle möglichst gleichmäßig im Raum verteilen und die Luftgeschwindigkeiten in den Ausströmungsöffnungen möglichst klein halten. Die Luftkanäle werden aus Holz gemacht, das mit fäulniswidrigen, nicht riechenden Stoffen, wie Antinonnin od. dgl., getränkt ist. Die Öffnungen der Druckkanäle befinden sich im allgemeinen unten, die der Saugkanäle an den Seiten oder oben. Es ist dafür zu sorgen, daß ein Teil der Öffnungen durch Schieber od. dgl. geschlossen werden kann, so daß man die Möglichkeit hat, die Luftverteilung zu regeln. — Man kann natürlich einen Raum sowohl durch in ihm angebrachte Kühlrohre als auch durch Zuführung kalter Luft kühlen. Man spricht dann von „gemischter" Kühlung. Sie wird besonders dann angewendet, wenn man bei Erstellung der Anlage noch nicht weiß, welche Kühlgüter in den Raum kommen werden.

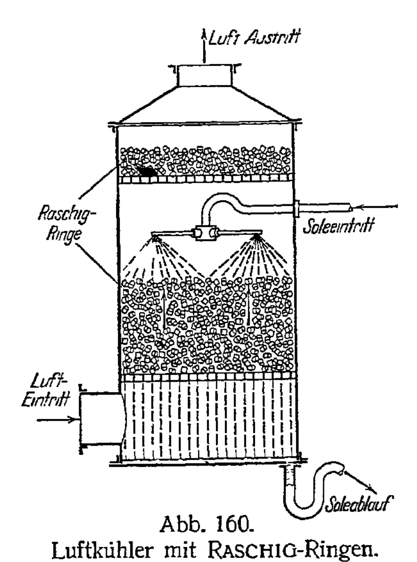


Abb. 160.
Luftkühler mit RASCHIG-Ringen.

Kältemaschinen finden in folgenden Industrien und Betrieben Verwendung: Bierbrauerei, Schlachthofbetrieb, Fleischerei, Molkerei, beim Abteufen von Schächten durch wasserhaltiges Gebirge, Herstellung von Margarine, Paraffin, Pflanzenfetten u. dgl., von Eis, Leim, Gelatine, Riechstoffen, Schokolade, Farbstoffen, besonders Azofarbstoffen, Kunstseide, Kautschuk, Campher, Trocknung von Luft, Aufbewahrung von Sprengstoffen (Munitionskammern auf Schiffen), Trocknung photographischer Papiere u. dgl., bei der Fabrikation von Leder, Auskrystallisation chemischer Verbindungen (s. Natriumsulfat), Raffination von Erdöl nach dem EDELEANU-Verfahren (s. Bd. **IV**, 571), Verflüssigen von Gasen und Dämpfen, Schutz von Pelzen gegen Mottenfraß, Konservierung von Leichen und anatomischen Präparaten, kurz überall da, wo es sich um rasche und tiefe Abkühlung, Übergang aus dem dampfförmigen in den flüssigen oder aus dem flüssigen in den festen Zustand oder um Lagerung bei tiefer Temperatur zur Verhütung chemischer Umwandlungen oder Entwicklung schädlicher Bakterien oder Insekten handelt. Kältemaschinen werden auch zur Belüftung von Theatern u. dgl. benutzt und in der Industrie dort, wo die Luft bezüglich Temperatur und Feuchtigkeit möglichst unveränderlich bleiben soll, z. B. in Zigarettenfabriken.

Literatur: Kältemischungen. MULLER-POUILLETs Lehrbuch der Physik und Meteorologie. Herausgegeben von A. EUCKEN. F. Vieweg & Sohn, Braunschweig. — Hütte, Berlin, 25. Aufl. — Kältemaschinen. *a)* Bücher: I. A. EWING, Die mechanische Kälteerzeugung. Übersetzung von R. C. A. BANFIELD. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1910. — GEORG GEHLHOFF, Lehrbuch der technischen Physik. Bd. I. Leipzig, J. A. Barth, 1924. — G. GÖTTSCHE, Die Kältemaschinen und ihre Anlagen. Verlag für Kälte-Industrie. Hamburg. 5. Aufl. — M. HIRSCH, Die Kältemaschine. J. Springer, Berlin 1924. — H. LORENZ und C. HEINEL, Neuere Kühlmaschinen, ihre Konstruktion, Wirkungsweise und industrielle Verwertung. OLDENBOURGs Technische Handbibliothek, Bd. I, München und Berlin. — MERKEL-BOSNJAKOVICZ, Diagramme und Tabellen zur Berechnung von Absorptionskältemaschinen. J. Springer, Berlin 1929. — MULLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik, Bd. III. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1926. — P. OSTERTAG, Berechnung der Kältemaschinen auf Grund der Entropiediagramme. J. Springer, Berlin 1913. — R. PLANK, Haushaltkältemaschinen. J. Springer, Berlin 1928. — Derselbe, Amerikanische Kältetechnik. Berlin 1929. — R. STETEFELD, Die Eis- und Kälteerzeugungs-Maschinen. Ihr Bau und ihre Verwendung in der Praxis. Ein Kompendium der gesamten Kälteindustrie. Konrad Wittwer, Stuttgart 1927, 3. Aufl. — Regeln für Leistungsversuche auf Kompressions-Kältemaschinen und Kühlanlagen. Verlag Gesellschaft für Kältewesen, Berlin 1929. — Bericht über den 4. Internationalen Kältekongreß in London 1924. British Cold Storage and Ice Association, London. — Beihefte zur Zeitschrift für die gesamte Kälteindustrie. Herausgeber R. PLANK, Gesellschaft für Kältewesen, Berlin. — *b)* Zeitschriften: *Ztschr. Kälte*, zugleich Zeitschrift des Deutschen Kältevereins. Schriftleiter M. KRAUSE, Gesellschaft für Kältewesen, Berlin. — Die Kälteindustrie, Schriftleiter W. POHLMAMN, Verlag für Kälteindustrie, Hamburg. — Refrigerating Engineering. Herausgegeben von The American Society of Refrigerating Engineers, New York. — Ice and Refrigeration. Verlag Nickerson & Collins Co., Chicago und New York. — La Revue Générale du Froid et des Industries Frigorifiques (eigener Verlag) Paris. — Bulletin International de Renseignement Frigorifique. Verlag Institut International du Froid. Paris. *Krause.*

Kalzan (J. A. WÜLFING, Berlin), Doppelsalz von Calciumlactat und Natriumlactat (*D. R. P.* 297 761), in Wasser lösliches Pulver, Anwendung in der Kalktherapie. Tabletten zu 0,5 *g*. *Dohrn.*

Kalzine (*Merck*), an Gelatine adsorbiertes Calciumchlorid. Anwendung in Ampullen zur Injektion bei Blutungen, Hämophylie u. s. w. *Dohrn.*

Kalzium-Sandoz (*Sandoz*, Basel) ist gluconsaures Calcium, geschmackloses, leicht in Wasser lösliches Pulver. Die Abfüllung in Ampullen geschieht nach *D. R. P.* 472 346. 10%ige Handelslösungen zur Kalktherapie. Peroral und parenteral. *Dohrn.*

Kamelhaare sind die vom Kamel von Zeit zu Zeit abgeworfenen Flaumhaare. Sie sind über 10 *cm* lang, sehr fein und weich, nur 10—25 μ breit, markfrei und regelmäßig gekräuselt, mit derben Schuppen. Sie sind häufig mit den dunkelbraunen bis schwarzen, 5—6 *cm* langen und 70—80 μ breiten, stark markhaltigen Grannen- oder Stichelhaaren durchsetzt (Abb. 161). Kamelhaare werden meist am Ursprungsort, Afrika, Kleinasien, Kaukasus, zu Teppichen und Decken verarbeitet. In Europa mischt man sie gern mit Wolle zu Kamelhaargarnen und fertigt daraus schmiegsame Tuche (echte Loden), denen man die naturbraune Farbe beläßt. *Ristenpart*

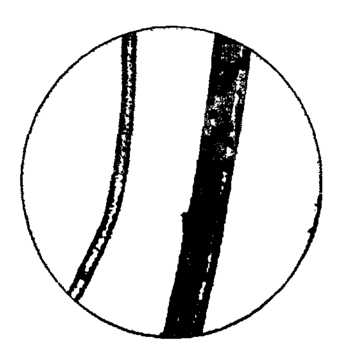


Abb 161. Kamelhaare; links Flaum-, rechts Grannenhaar.

Kamillosan (CHEM.-PHARMAZ. A. G., Hamburg), ein Extrakt der antiseptischen und heilenden Bestandteile der Kamille in alkoholischer Harnstofflösung, 1 cm^3 = 0,7 *g* frischer Blüten. Anwendung als Losung, Salbe, Pulver und Seife als mildes Desinfiziens, schmerzstillend, desodorisierend. *Dohrn*

Kampfstoffe, chemische. Unter chemischen Kampfstoffen im weitesten Sinne sind alle fabrikmäßig in großen Mengen hergestellten chemischen Produkte zu verstehen, die zu irgend welchen Zwecken des Kampfes verwendet werden, sei es zum Angriff, zur Verteidigung, zur Verschleierung, zur Tarnung u. s. w. Unter die chemischen Kampfstoffe im engeren und eigentlichen Sinne jedoch rechnet man nur solche chemischen Erzeugnisse, welche auf den Gegner irgendwie physiologisch einwirken, ihn dadurch kampfunfähig machen oder ihn wenigstens am vollen Gebrauche seiner Waffen hindern. Von den eigentlichen chemischen Kampfstoffen, die sich durch ihre physiologische Wirksamkeit auszeichnen, sind demnach die Explosivstoffe, die Nebelstoffe, die Rauchstoffe u. s. w. zu trennen. Immerhin sind die Nebel- und Rauchstoffe mit den eigentlichen chemischen Kampfstoffen etwas näher verbunden, da sie im Felde zuerst angewendet wurden, um die Verwendung von chemischen Kampfstoffen zu Angriffszwecken vorzutäuschen. Heute liegt ihr Wert darin, daß gewisse Objekte durch Vernebelung u. s. w. der Sicht entzogen werden können. Die Verwendung von eigentlichen Kampfstoffen und Nebelstoffen geht häufig Hand in Hand.

Historisches. Der Zweck der chemischen Kampfstoffe, den Gegner am Gebrauche seiner Waffen zu hindern und ihn zum Angriff und zur Verteidigung unfähig zu machen, ist bereits seit den ältesten Zeiten mit primitiven Behelfen angestrebt worden. Aber erst mit der Entwicklung der chemischen Großindustrie wurden die chemischen Kampfstoffe zu einem wirksamen Kampfmittel. Altere Vorschläge über die militärische Verwendung von Schwefeldioxyd, Blausäure, Kakodyl u. s. w. sind daran gescheitert, daß die chemische Industrie diese Produkte nicht in genügenden Mengen liefern konnte. Auch war die Art der Anwendung von seiten der Heere noch zu wenig entwickelt, als daß irgend welche Erfolge erzielt werden konnten. Kurz vor dem Weltkriege wurde dann im französischen Heere eine mit

Bromessigester gefüllte Gewehrgranate eingeführt, die infolge der tränenerregenden Wirkung zum Ausräuchern von verteidigten Räumen u. s. w. bestimmt war. Die im Weltkriege zuerst verwendeten tränenerregenden Kampfstoffe erwiesen sich jedoch wenig wirksam und wurden daher durch Reizstoffe ersetzt, die auf die Atmungsorgane einwirkten. Das französische Heer ging dann zur Verwendung schwerer Gifte, wie Blausäure und Phosgen, über, denen darauf von deutscher Seite die chlorierten Ameisensäureester, ferner organische Verbindungen des Arsens und schließlich das Dichlordiäthylsulfid als wirksamster aller chemischen Kampfstoffe entgegengesetzt wurden. Nach dem Kriege tauchte von amerikanischer Seite das β-Chlorvinylarsindichlorid auf, dessen Wirkung die des Dichlordiäthylsulfids noch übertreffen sollte, das aber bisher noch nicht im Ernstfalle erprobt ist. Andere chemische Kampfstoffe der Nachkriegszeit sind über das Laboratorium nicht hinausgekommen, und ihre angeblichen großen Wirkungen sind bisher in keiner Weise belegt.

Die Entwicklung der chemischen Kampfstoffe ist dahin gegangen, daß zuerst solche chemischen Stoffe verwendet wurden, die sofort auf die empfindlichsten Organe, vor allem auf die Augen und Atmungsorgane, einwirkten. Dann wurde die Einwirkung auf unempfindlichere Teile des Organismus, vor allem auf die Haut, angestrebt. Ferner suchte man solche Stoffe zu verwenden, bei denen die physiologische Wirkung erst einige Zeit nach der Berührung mit den Organen eintrat, um auf diese Weise die Unschädlichmachung und Gegenwirkung zu verhindern. Die Fortschritte im Kampfstoffwesen nach dem Weltkriege sind nur gering und bestehen in erster Linie in einer verbesserten Anwendung der chemischen Kampfstoffe.

Aus der Anwendung chemischer Kampfstoffe im Kriege hat sich dann die tierische und pflanzliche Schädlingsbekämpfung (s. d.) weiterentwickelt und in einigen Ländern auch die Verwendung chemischer Produkte zu polizeilichen Zwecken.

Einteilung. Vom chemischen Standpunkte aus gesehen, gehören die chemischen Kampfstoffe den verschiedensten Klassen der organischen und unorganischen Chemie an, so daß eine Einteilung von diesem Gesichtspunkte aus zwecklos ist. Vom medizinischen Standpunkte aus sind die physiologischen Wirkungen von Bedeutung, welche durch sie auf den lebenden Organismus hervorgerufen werden. Man teilt sie darnach ein in: 1. Tränenerregende Kampfstoffe: Chloracetophenon, Brombenzylcyanid, Bromaceton, Chloraceton, Benzylbromid, Xylylbromid, Bromessigester, Jodessigester, Dichlordimethyläther, Dibromdimethyläther, Acrolein u. s. w. 2. Niesenerregende Kampfstoffe: Diphenylarsinchlorid, Diphenylaminarsinchlorid, Diphenylarsincyanid u. s. w. 3. Lungenreizende Kampfstoffe: Chlor, Phosgen, gechlorte Ameisensäuremethylester, Chlorpikrin, Dichlordiäthylsulfid, β-Chlorvinylarsindichlorid u. s. w. 4. Blasenziehende Kampfstoffe: Dichlordiäthylsulfid, β-Chlorvinylarsindichlorid u. s. w. 5. Nervengifte: Cyanwasserstoff. 6. Blutgifte: Kohlenmonoxyd, Stickoxyde.

Da ein chemischer Kampfstoff häufig auf mehrere Organe einzuwirken vermag, so kann er auch mehreren Klassen zugezählt werden.

Vom militärischen Standpunkte aus ist es von Bedeutung, wie das Verhalten beim Angriff und bei der Verteidigung unter der Einwirkung der chemischen Kampfstoffe eingerichtet werden muß. Hier ist weniger die Art, als vor allem die Dauer der Wirkung von Wichtigkeit. Der Soldat kann leichter angreifen, wenn er seinen Gegner mit leichtflüchtigen Kampfstoffen kampfunfähig gemacht hat, die aber so rasch verschwinden, daß er selbst einen Angriff in dem vorher mit Kampfstoffen verseuchten Gelände wagen kann. Neben diesen leichtflüchtigen Kampfstoffen sind dann solche von Bedeutung, die für längere Zeit im Gelände liegen bleiben und dieses unbetretbar machen. Diese Gruppe von chemischen Kampfstoffen

längerer Wirkungsdauer ist für die Verteidigung, für die Anlegung von Sperren u. s. w. geeignet.

1. Langwirkende Kampfstoffe: Dichlordiäthylsulfid, β-Chlorvinylarsindichlorid.

2. Kurzwirkende Kampfstoffe: Chlor, Phosgen, chlorierte Ameisensäuremethylester, Chloraceton, Bromaceton, Jodessigester, Chloracetophenon, Brombenzylcyanid.

Es hat sich dann aus taktischen Gründen als zweckmäßig erwiesen, noch eine 3. Gruppe von Kampfstoffen zu schaffen, die nur kurze Zeit kampfunfähig machen, die aber die besondere Eigenschaft besitzen, die meisten Schutzmasken zu durchdringen. Diese Kampfstoffe besitzen hohen *Schmelzp.* und werden durch Explosivstoffe zu einem ultramikroskopisch feinen Pulver zerstäubt, das nur schwer adsorbiert wird und durch Watte- oder Zellstoffschichten abfiltriert werden kann. Hierher gehören.

3. Diphenylarsinchlorid, Diphenylarsincyanid, Diphenylaminarsinchlorid.

Für diese drei Kampfstoffgruppen hatten sich im Felde auf deutscher Seite die Namen Gelb-, Grün- und Blaukreuzkampfstoffe eingeführt. Es diente Gelbkreuz (Gruppe 1) vor allem für Verteidigung, Anlegung von Wegesperren u. s. w., Grünkreuz (Gruppe 2) für Vorbereitung zu Angriffen, Außergefechtsetzen von Batterien u. s. w., während Blaukreuz (Gruppe 3) in Verbindung mit Gelb- und Grünkreuz eine Erhöhung der Wirksamkeit mit sich brachte, da das eingeatmete Blaukreuz zum Abnehmen der Schutzmaske zwang.

Allgemeine Eigenschaften der chemischen Kampfstoffe. Von den verschiedenen Eigenschaften der Kampfstoffe spielt die Flüchtigkeit eine wichtige Rolle, da diejenigen, die als Gas auf die Organe wirken sollen, leichtflüchtig sein müssen. Andere hingegen, die in flüssiger Form wirken, sollen eine möglichst geringe Flüchtigkeit besitzen. Bei denjenigen Kampfstoffen, die schon als Gas einwirken sollen, muß die Flüchtigkeit so groß sein, daß eine bestimmte Wirkungskonzentration erreicht wird. Unter Flüchtigkeit ist die Gewichtsmenge zu verstehen, die bei bestimmter Temperatur in 1 m^3 Luft bis zur Sättigung verdampft werden kann. Die Flüchtigkeit steigt mit der Temperatur an, so daß sie im Sommer die Wirkungskonzentration überschreiten kann, jedoch im Winter darunter bleibt. Demnach wirken gewisse Kampfstoffe, wie z. B. Xylylbromid, zwar im Sommer, nicht aber im Winter. Reicht die Flüchtigkeit des Kampfstoffes nicht aus, um die Wirkungskonzentration zu überschreiten, so muß diese durch Verstäuben, Vergasen, Vernebeln u. s. w. erzwungen werden.

Die Flüchtigkeit ist im allgemeinen umso größer, je tiefer der *Schmelzp.* und der *Kp* der Kampfstoffe liegt. Für diejenigen Kampfstoffe, die auf die Augen und Atmungsorgane einwirken sollen, wählt man große Flüchtigkeit, leichte Vergasbarkeit, tiefe Siede- und Schmelzpunkte, für die Kampfstoffe, die in flüssiger oder fester Form auf die Haut einwirken sollen, wird man hingegen geringe Flüchtigkeit, hohe Siede- und Schmelzpunkte wählen.

Von gewisser Bedeutung ist auch das *spez. Gew.* der gasförmigen Kampfstoffe. Man strebt ein möglichst hohes *spez. Gew.* an, damit die vergasten Stoffe sich nach unten senken und nicht wirkungslos in der Luft hochsteigen. Indessen wird der Einfluß des *spez. Gew.* der gasförmigen Kampfstoffe durch den Einfluß der Luftströmungen bei weitem überwogen.

Da ein erheblicher Teil der chemischen Kampfstoffe zur vollen Entfaltung ihrer Wirkung freiwillig oder gezwungen in den gasförmigen oder in einen gasähnlichen Zustand überführt wird, so hat man diese Stoffe auch als Kampfgase bezeichnet. Indessen treffen die Ausdrücke Kampfgase, Gaskampf u. s. w. nicht mehr das Wesen der Anwendung chemischer Kampfstoffe.

Tabelle 1

Nr.	Chemischer Name	Bezeichnung	Formel	Kp	Schmelzp.	Dichte		Flüchtigkeit
				in Graden		gasförmig	flüssig	
1	Chlor	Bertholit	Cl_2	−33,5	–	3,2	1,4	Gas
2	Schwefeldioxyd		SO_2	−8	−73	2,8	–	Gas
3	Chlorsulfonsäure		$ClSO_3H$	158	–	5,2	1,78	–
4	Chlorsulfonsäuremethylester		$ClSO_3 \cdot CH_3$	132	–	5,8	–	–
5	Chlorsulfonsäureäthylester		$ClSO_3 \cdot C_2H_5$	152	–	6,5	–	–
6	Dimethylsulfat		$SO_2(OCH_3)_2$	188	–	6,1	1,33	–
7	Dichlormethyläther		$(CH_2Cl)_2O$	105	–	5,1	1,37	137 000 mm^3/m^3
8	Dibrommethyläther		$(CH_2Br)_2O$	150	–	10,0	2,18	14 500 mm^3/m^3
9	Kohlenmonoxyd		CO	−190	−207	1,25	–	Gas
10	Kohlenoxychlorid	Phosgen	$COCl_2$	8,2	–	4,4	1,43	Gas
11	Chlorierte Ameisensäuremethylester	Palit, K- oder C-Stoff, Perstoff, Surpalit	$ClCO_2 \cdot CH_2Cl$	107	–	5,8	1,46	46 333 mg/m^3
12			$ClCO_2 \cdot CHCl_2$	111	–	7,3	1,57	46 333 mg/m^3
13			$ClCO_2 \cdot CCl_3$	126	–	8,8	1,65	43 000 mg/m^3
14	Blausäure		HCN	26,5	−15	1,2	0,7	Gas
15	Chlorcyan	Mauguinit	$ClCN$	15,5	−6	2,7	2,13	Gas
16	Bromcyan		$BrCN$	61,4	52	4,7	1,9	286 000 mm^3/m^3
17	Dichlordiäthylsulfid	Lost, Senfgas, Yperit	$(ClC_2H_4)_2S$	217	13	7,1	1,26	500 mm^3/m^3
18	Chlorpikrin	Klop, Aquinit	$CCl_3 \cdot NO_2$	113	−69	7,3	1,69	175 000 mm^3/m^3
19	Chloraceton		$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$	119	–	4,1	1,16	–
20	Bromaceton	B-Stoff	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Br$	136,5	–	6,6	1,6	–
21	Brommethyläthylketon	Bn-Stoff	$CH_2Br \cdot CO \cdot C_2H_5$	145	–	6,7	–	–
22	Bromessigsäureäthylester		$CH_2Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$	168	–	7,5	1,5	–
23	Jodessigsäureäthylester		$CH_2J \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$	179	–	8,9	1,8	–
24	Benzylbromid	Camit	$C_6H_5 \cdot CH_2Br$	201	–	7,7	1,44	2400 mm^3/m^3
25	Brombenzylcyanid		$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CN$	—	29	8,7	–	–
26	Benzylchlorid		$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	179	–	5,6	1,11	–
27	Xylylbromid	T-Stoff	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$	215	–	8,3	1,31	663 mg/m^3
28	Chloracetophenon		$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Cl$	245	59	6,9	–	–
29	Phenylarsindichlorid	Sternit	$C_6H_5 \cdot AsCl_2$	252	–	10,0	–	–
30	Diphenylarsinchlorid	Clark	$(C_6H_5)_2AsCl$	331	38	11,7	1,4	0,25 mm^3/m^3
31	Diphenylarsincyanid	Clark II	$(C_6H_5)_2AsCN$	346	31,5	11,4	1,45	0,12 mm^3/m^3
32	Diphenylaminarsinchlorid	Adamsit	$HN(C_6H_4)_2AsCl$	410	195	12,3	–	–
33	Chlorvinylarsindichlorid	Lewisit	$CHCl : CHAsCl_2$	190	−13	9,2	1,9	15 600 mg/m^3
34	Dichlorvinylarsinchlorid		$(CHCl : CH)_2AsCl$	130 (26 mm)	–	10,3	–	–
35	Trichlorvinylarsin		$(CHCl : CH)_3As$	151 (26 mm)	3	11,5	–	–
36	Perchlormethylmercaptan		$CCl_3 \cdot SCl$	149	–	8,3	1,72	–
37	Cyankohlensäuremethylester		$CN \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$	97	–	3,8	1,08	187 000 mg/m^3

Von den in Tabelle 1 angegebenen Kampfstoffen, neben denen auch noch zahlreiche andere geprüft, aber als unzureichend befunden sind, haben sich im Felde nur Chlor, Phosgen, die perchlorierten Ameisensäureester, Chlorpikrin, Bromessigester und Jodessigester, Dichlordiäthylsulfid und die Phenylarsinverbindungen bewährt. Aus der Nachkriegszeit stammen Brombenzylcyanid, Chloracetophenon und die Chlorvinylarsine.

Physiologische Wirkung. Bei den chemischen Kampfstoffen ist ihre Reizwirkung von ihrer Giftwirkung zu unterscheiden. Durch die Reizwirkung wird der Organismus gewarnt und gezwungen, sich durch Tränen, Husten, Speichelabsonderung, Blasenbildung u. s. w. gegen die weitere schädigende Wirkung der Kampfstoffe zu schützen. Hierdurch wird eine weitgehende Kampfunfähigkeit erreicht. Die Reizwirkung geht der Giftwirkung häufig voraus. Es gibt Kampfstoffe mit sehr starker Reiz- und fast fehlender Giftwirkung, wie z. B. Chloraceton, und auch solche mit starker Giftwirkung ohne vorhergehenden Reiz, wie z. B. Blausäure. Bei den meisten ist aber beides vorhanden. Wirkungsvoller im Felde sind die chemischen Kampfstoffe gewesen, die keine Reizwirkung ausübten und den Gegner daher ganz unerwartet kampfunfähig machten. Ein Maß für die Reizwirkung gibt die FLURYsche Unerträglichkeitsgrenze, d. h. die Gewichtsmenge des vergasten oder vernebelten Kampfstoffes in 1 m^3 Luft, die ausreicht, um einem Menschen den Aufenthalt nach 1′ unerträglich zu machen.

Tabelle 2. Unerträglichkeitsgrenzen (Mengen je 1 m^3 Luft).

Nr.	Kampfstoff	Menge	Nr.	Kampfstoff	Menge
1.	Diphenylarsincyanid	0,25 *mg*	11.	Acrolein	70 mm^3
2.	Diphenylarsinchlorid	1—2 „	12.	Perchlorameisensäuremethylester	75 „
3.	Benzyljodid	15 mm^3	13.	Bromessigsäureäthylester	80 „
4.	Xylylbromid	15 „	14.	Benzoylchlorid	85 „
5.	Bromaceton	30 „	15.	Bromcyan	85 „
6.	Benzylbromid	45—40 mm^3	16.	Chloraceton	>100 „
7.	Bromessigsäuremethylester	45 mm^3	17.	Arsentrichlorid	>100 „
8.	Chlorcyan	>50 „	18.	Chlor	>120 „
9.	Chlorpikrin	60 „	19.	Ammoniak	500 „
10.	Jodessigsäureäthylester	60 „			

Um im besonderen die Augen gerade noch zu Tränen zu reizen, reichen folgende Mengen Kampfstoff je 1 m^3 Luft aus:

Tabelle 3.

Nr.	Kampfstoff	Menge	Nr.	Kampfstoff	Menge
1.	Brombenzylcyanid	0,3 *mg*	6.	Xylylbromid	1,8 *mg*
2.	Chloracetophenon	0,3 „	7.	Benzylbromid	4,0 „
3.	Chlor- und Bromaceton (Martonit)	1,2 „	8.	Brommethyläthylketon	11,0 „
4.	Jodessigsäureäthylester	1,4 „	9.	Chloraceton	18,0 „
5.	Bromaceton	1,5 „	10.	Chlorpikrin	19,0 „

Die Wirkung tritt meistens sofort ein, nachdem der Kampfstoff mit dem Organ in Berührung gekommen ist. Bei einigen Kampfstoffen liegt jedoch zwischen der Zeit der Berührung und der sich bemerkbarmachenden Reizung eine Spanne, die als Latenzzeit bezeichnet wird, und die für die geschickte Ausnutzung der Kampfstoffe von Bedeutung ist, da der Gegner erst zu spät merkt, daß er mit Kampfstoffen in Berührung gewesen ist. Die Latenzzeit hängt außer vom Charakter des Kampfstoffes auch von der Konzentration ab, in der er auf den Organismus einwirkt. Die blasenziehende Wirkung des Dichlordiäthylsulfids tritt z. B. erst nach Stunden ein, während Bromaceton die Augen sofort zu Tränen reizt.

Die Giftwirkung der chemischen Kampfstoffe wird häufig überschätzt und steht hinter der Reizwirkung zurück. Von 100 an chemischen Kampfstoffen Erkrankten starben im Weltkriege 2—3, während von 100 durch andere Waffen Verwundeten 25 ihr Leben einbüßten.

Die Giftigkeit der Kampfstoffe wird durch die HABERsche Tödlichkeitszahl charakterisiert. Sind in 1 m^3 Luft c *mg* Kampfstoff enthalten und tritt nach t Minuten Einatmen der Tod ein, so ist $W = c \cdot t$ die Tödlichkeitszahl. Je kleiner die Tödlichkeitszahl ist, desto giftiger ist der Kampfstoff.

Tabelle 4. Tödlichkeitszahlen.

1. Chlor	7500	8. Bromessigsäureäthylester	3000
2. Phosgen	450	9. Jodessigsäureäthylester	1500
3. Perchlorameisensäuremethylester	500	10. Chloraceton	3000
4. Dichlordiäthylsulfid	1500	11. Bromaceton	4000
5. Chlorpikrin	2000	12. Äthylschwefelsäurechlorid	2000
6. Perchlormethylmercaptan	3000	13. Blausäure	1000–4000
7. Xylylbromid	6000	14. Kohlenmonoxyd	70 000

Bemerkenswert ist, daß die bekanntesten und sehr gefürchteten Gifte Blausäure, Kohlenmonoxyd und auch Chlor weit hinter Phosgen, Perchlorameisensäuremethylester und Dichlordiäthylsulfid zurückstehen.

Diejenigen chemischen Kampfstoffe, die sich durch geringe Giftwirkung, aber durch starke Reizwirkung auszeichnen, wie z. B. Bromaceton, Bromessigsäureester, Brombenzylcyanid, werden heute in einigen Ländern von der Polizei zum Kampfunfähigmachen von Verbrechern benutzt. Hingegen haben die Stoffe, die eine geringe Reiz-, aber große Giftwirkung besitzen, wie Blausäure, Chlorpikrin u. s. w., Verwendung zur Vernichtung tierischer und pflanzlicher Schädlinge (s. Schädlingsbekämpfung) gefunden. Hierbei verzichtet man allerdings nicht völlig auf die Reizwirkung, um ein Warnungszeichen zu haben.

Die soeben durch ihre Reiz- und Giftwirkung charakterisierten Kampfstoffe werden vor allem dann wirksam, wenn sie im vergasten oder verstäubten Zustande durch die Luft auf den Organismus einwirken. Daneben gibt es einige Kampfstoffe, die bei unmittelbarer Berührung im flüssigen Zustande mit der Haut zu schweren Erkrankungen führen. Der Typus für diese Gruppe ist das Dichlordiäthylsulfid, das allerdings auch als Inhalationsgift dienen kann. Auch die Chlorvinylarsine üben eine derartige Wirkung aus und erregen heftige Blasenbildung. Die Atemgifte wirken rasch und intensiv, aber die Störungen verschwinden auch bald wieder. Die Hautgifte jedoch wirken langsam, rufen aber sehr lange andauernde Störungen hervor, die kaum rückgängig zu machen sind. Sie erinnern an Verbrennungen.

Chemische Eigenschaften. Fast sämtliche chemischen Kampfstoffe sind gegen Wasser empfindlich und werden durch Feuchtigkeit zu unschädlichen Produkten zersetzt. Nur Chlorpikrin ist wasserbeständig. Bei der praktischen Verwendung ist die Einwirkung auf die Gefäßmaterialien zu berücksichtigen. Das Verhalten der Kampfstoffe gegen gewisse Chemikalien, z. B. von Phosgen gegen Urotropin, von Dichlordiäthylsulfid gegen Chlorkalk, von Chlorpikrin gegen Sulfide, ermöglicht eine Unschädlichmachung und rasche Vernichtung.

Verwendung. Für eine erfolgreiche Benutzung der Kampfstoffe im Felde ist es notwendig, daß gewisse Bedingungen erfüllt werden: möglichst große Kampfstoffkonzentrationen, bei den Atemgiften also in der Luft in Form einer Kampfstoffwolke, bei den Hautgiften in flüssiger Form auf dem Boden, im Gesträuch u. s. w.; Massenwirkung durch möglichst große Ausdehnung der Wolke und des verseuchten Bodens; überraschendes Auftreten der Kampfstoffe; Unwirksammachen des gegnerischen Schutzes durch häufigen Wechsel der Kampfstoffe oder durch Verwendung von Kampfstoffen, die vom Gasschutz nicht festgehalten werden u. s. w.

Ursprünglich wurden komprimierte gasförmige Kampfstoffe, wie Chlor und Phosgen, gegebenenfalls auch mit Zusätzen von Chlorpikrin u. s. w., aus ihren Behältern durch den eigenen Druck herausgedrückt, sie verdampften dann sofort und bildeten eine schwere Wolke, die infolge der Verdampfungswärme durch ausgeschiedenen Wasserdampf weißlich undurchsichtig war und vom Winde dem Gegner zugetrieben wurde. Ein gleichmäßiger, nach dem Gegner wehender Wind von 2–3 *m*/Sek. war die meteorologische Bedingung. Es wurden bis zu 20 000 Chlorflaschen mit je 20 *kg* und mehr Kampfstoff auf einmal verwendet. Dieses Abblaseverfahren von Kampfstoffen hat sich überlebt und wird nur noch ausnahmsweise unter besonderen Umständen angewendet werden.

Die Hauptverwendung der chemischen Kampfstoffe erfolgt durch Verschießen in Geschoßhülsen, die durch eine Sprengladung aufgerissen werden, so daß der Inhalt verstäubt oder vernebelt wird. Je nach Erfordernis kann eine solche Kampfstoffwolke gebildet oder der Boden u. s. w. mit Kampfstoffen getränkt werden. Um die notwendige große Kampfstoffmenge in die gegnerische Stellung zu schießen, ist eine größere Anzahl von Geschützen und Minen während längerer Zeit notwendig. Bei den Gaswerfern hingegen werden aus mehreren hundert Werferrohren mittels gleichzeitiger elektrischer Zündung große Mengen Kampfstoff in Form von Minen, die an Ort und Stelle explodieren und ihren Inhalt verstäuben und vergasen, auf einmal geschleudert. Das Bewerfen von Ortschaften u. s. w. mit Flugzeugbomben, die mit Kampfstoffen gefüllt sind, wird voraussichtlich nicht den erhofften Erfolg haben. Wirkungsvoller kann das Beregnen und Besprenkeln mit Kampfstoffen aus Luftschiffen und Flugzeugen werden.

Außer reinen chemischen Verbindungen hat man auch Gemische von solchen als Kampfstoffe verwendet, bei denen sich die physiologischen Eigenschaften übereinanderlagern.

Tabelle 5. Kampfstoffgemische.

Kampfstoff	Anteil	Verwendung
Bromaceton	80%	franz. Martonit
Chloraceton	20%	
Brommethylathylketon	80%	franz. Homomartonit
Chlormethyläthylketon	20%	
Chlor	wech-	deutsch, englisch,
Phosgen	selnd	französisch
Chlor	70%	deutsch, englisch
Chlorpikrin	30%	
Chlorpikrin	80%	englisch, franz.,
Zinntetrachlorid	20%	amerikanisch
Chlorpikrin	75%	englisch
Phosgen	25%	
Dichlordiathylsulfid	80%	deutsch, englisch,
Chlorbenzol	20%	franz., amerik.
Jodessigester	75%	englisch
Athylalkohol	25%	
Cyanwasserstoff	50%	englisch
Chloroform	25%	
Arsentrichlorid	25%	
Cyanwasserstoff	50%	franz. Vincennit
Zinntetrachlorid	15%	
Arsentrichlorid	30%	
Chloroform	5%	
Dichlordiäthylsulfid	80%	deutsch, englisch,
Tetrachlorkohlenstoff	20%	franz., amerik.
Phosgen	60%	englisch, franz.
Zinntetrachlorid	40%	Collongit
Methylsulfat	75%	franz. Rationit
Chlormethylsulfat	25%	
Xylylbromid		deutsch T-Stoff
Xylylenbromid		
Xylylbromid		deutsch T-Grün-Stoff
Xylylenbromid		
Halbchlorierter Ameisensäuremethylester		

Schutz gegen chemische Kampfstoffe. Einen allgemeinen Schutz gegen Kampfstoffe durch Vernichtung der Kampfstoffwolken oder durch Zerstörung der im Gelände liegenden Kampfstoffe gibt es bisher nicht. Die individuellen Schutzvorrichtungen hingegen haben sich gut bewährt. Gegen kampfstoffverseuchte Luft werden Schutzmasken (s. d.) angelegt, die entweder mit Sauerstoff gespeist oder mit Atemeinsätzen versehen sind, in denen die Luft durch aktive Kohle und Chemikalien von Kampfstoffen gereinigt wird. Gegen die Einwirkung von Kampfstoffen, die auf die Haut einwirken, schützt man sich durch Anlegen undurchlässiger Anzüge aus imprägnierten Stoffen. Einzelne Länder suchen nicht nur ihr Heer, sondern auch die Zivilbevölkerung durch Versorgen mit Schutzgeräten gegen die Einwirkung chemischer Kampfstoffe im Ernstfalle zu schützen. Auch die Errichtung besonderer kampfstoffsicherer Gebäude und Unterschlupfe wird vorgesehen.

Die meisten chemischen Kampfstoffe werden durch Wasser zersetzt. Dichlordiäthylsulfid muß durch Chlorkalk, Permanganat u. s. w. zerstört werden, Chlorpikrin durch Natriumsulfitlösung. Bei Erkrankungen durch chemische Kampfstoffe ist stets ärztliche Hilfe notwendig.

Besonderes. Der Bedarf an chemischen Kampfstoffen im Ernstfalle ist sehr groß und betrug gegen Ende des Weltkrieges monatlich ungefähr 1000 *t* Dichlordiäthylsulfid und 600 *t* Arsinkampfstoffe, ohne daß der Bedarf des deutschen Heeres dadurch gedeckt werden konnte. Die chemische Industrie der verschiedenen Länder sucht sich daher schon jetzt auf die Erzeugung von chemischen Kampfstoffen einzustellen, was zum Teil auch mit staatlicher Unterstützung geschieht. Die deutsche

chemische Industrie hat infolge des Versailler Friedensvertrages darauf verzichtet. Von den zahlreichen chemischen Produkten, die wegen ihrer heftigen Reiz- und Giftwirkung als Kampfstoff verwendet werden könnten, haben sich nur die folgenden bewährt, die den chemisch-technischen, militärisch feldmäßigen und sonstigen Bedingungen genügend entsprechen:

Chlor. Vgl. Bd. **III**, 205. Das Chlor zählt heute zu den schwächeren Kampfstoffen und wird im Felde wegen des unvorteilhaften Blaseverfahrens kaum noch angewendet. Es ist sehr flüchtig, ohne Nachwirkung im Gelände und wirkt vor allem auf die Atmungsorgane ein, indem sich unter Husten und Blutspeien ein Lungenödem bildet, das zum Tode führen kann. Gegenmittel sind Ruhe und Sauerstoffatmung. Auch Pflanzen werden durch verdünntes Chlor zerstört. Waffen u. s. w. unterliegen einer lange nachwirkenden Korrosion. Schutz gegen Chlor als Kampfstoff bietet die Schutzmaske, ferner behelfmäßige Binden, die mit Thiosulfat, Soda u. s. w. getränkt sind. Regen, Nebel u. s. w. macht die Chlorwolken bald unwirksam.

Phosgen. Vgl. Bd. **III**, 351. Phosgen erwies sich wegen seiner großen Flüchtigkeit, seines hohen *spez. Gew.* und wegen seiner großen Giftigkeit als einer der wirksamsten Kampfstoffe, der sowohl mit Chlor vermischt im Blaseverfahren, im reinen Zustande oder mit anderen Stoffen vermischt vor allem im Schießverfahren verwendet wurde. Durchschlagende Erfolge wurden vor allem mittels der Gaswerfer erzielt. Die Reizwirkung auf Augen und obere Luftwege ist nur gering. Die Lunge läuft infolge der Phosgenwirkung mit Blutplasma voll, so daß nach einiger Zeit Erstickung eintritt. Bei Phosgenerkrankungen ist Ruhe, Sauerstoffzufuhr, Aderlaß geboten. Phosgen wird durch Feuchtigkeit, Nebel, Regen, Schnee u. s. w. sehr rasch zersetzt. Als besonderes Zersetzungsmittel in den Schutzmasken dient Hexamethylentetramin. Obwohl Phosgen einer der giftigsten und flüchtigsten Kampfstoffe ist, kann man sich sehr gut durch Schutzmasken dagegen sichern, so daß dieser Kampfstoff im Felde von anderen an Wirksamkeit übertroffen wurde. Infolge der Chlorwasserstoffabspaltung unter dem Einflusse der Feuchtigkeit wirkt Phosgen auch auf Pflanzen zerstörend ein. Waffen werden nur langsam angegriffen. Flüssigkeiten und Nahrungsmittel werden durch diesen Kampfstoff nicht vergiftet und bleiben genießbar.

Chlorierte Ameisensäuremethylester. Vgl. Bd. **III**, 358. Je mehr Chlor der Ameisensäuremethylester enthält, desto ähnlicher wird er in seinen Wirkungen dem Phosgen, und der perchlorierte Ester $Cl \cdot CO_2CCl_3$ ist dem $COCl_2$ in seinen Kampfwirkungen mindestens ebenbürtig, so daß er auch als Diphosgen bezeichnet wird. Er läßt sich aber infolge seines höheren *Kp* besser handhaben und in Geschosse füllen, so daß der Perchlorameisensäuremethylester einer der wirksamsten Kampfstoffe geworden ist. Seine Flüchtigkeit ist noch so groß, daß er als Grünkreuz- und Angriffskampfstoff verwendet wird, jedoch nur im Schießverfahren. Die Reizwirkung der Ester nimmt mit dem Chlorgehalte ab, so daß der perchlorierte Ester kaum noch reizt, aber ebenso giftig wie Phosgen wirkt. Das Krankheitsbild bei den Perstofferkrankungen gleicht dem der Phosgenvergiftungen. Der Schutz gegen den Perstoff ist derselbe wie gegen Phosgen. Gegen Wasser und Feuchtigkeit ist er sehr empfindlich.

Chlorpikrin, $CCl_3 \cdot NO_2$, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom *Schmelzp.* -64^0 und vom *Kp* $112-113^0$. $D = 1{,}69$. Die Verbindung ist ziemlich flüchtig, entwickelt einen die Augen heftig reizenden Dampf und besitzt einen charakteristischen Geruch. Neben den stark reizenden Eigenschaften besitzt das Chlorpikrin auch große Giftwirkung. Die Chlorpikrinvergiftung ist der Phosgenerkrankung ähnlich.

Chlorpikrin wird durch Einwirkung von Chlorkalk auf Pikrinsaure hergestellt. In deutschen Fabriken wurde dunner Chlorkalkbrei bei 30^0 mit Pikrinsaure versetzt, worauf die Umsetzung leicht und vollstandig eintrat Das fertige Produkt kann unmittelbar aus dem Brei abdestilliert werden In amerikanischen Fabriken wurde der dunne Chlorkalkbrei in aufrechten Zylindern mit Calciumpikrat gemischt, durch eingeblasenen Wasserdampf erwarmt, so daß bei 85^0 die Umsetzung begann und

das Chlorpikrin mit dem Wasserdampf abgeblasen werden konnte. Nach einem neueren Verfahren kann man auch Chlor in Gegenwart von Wasser und Alkalisalz auf Pikrinsaure oder auf ahnliche Nitroverbindungen des Phenols und Naphthols einwirken lassen, so daß sich Chlorpikrin nach folgendem Schema bildet

$$C_6H_2(NO_2)_3OH + 11\,Cl_2 + 5\,H_2O = 3\,CCl_3\,NO_2 + 13\,HCl + 3\,CO_2$$

Gegen Wasser ist Chlorpikrin ziemlich beständig, wird aber durch wässerige Natriumsulfitlösung leicht zerstört. In organischen Flüssigkeiten löst es sich leicht auf.

Chlorpikrin ist ein Kampfstoff von mäßiger Flüchtigkeit, so daß ein beschossenes Gelände bis zu 6 h unbetretbar gemacht wird. Es wurde dem Chlor in kleinen Mengen beim Blaseverfahren zugesetzt, in reinem Zustande verschossen, von englischer Seite mit Zinntetrachlorid u. s. w. gemischt angewendet. Von der Schutzmaske wird es leicht vollständig absorbiert. In den letzten Jahren wird es zur Schädlingsbekämpfung (s. d.) beim Pflanzenbau mit Erfolg verwendet.

Cyanwasserstoff. Vgl. Bd. **III**, 470. Die Blausäure hat sich als Kampfstoff trotz ihrer enormen Giftigkeit nicht bewährt, weil diese mit der Verdünnung allzurasch abnimmt. Ihre Reizwirkung ist verschwindend klein. Mit großem Erfolge wird die Blausäure heute zur Schädlingsbekämpfung (s. d.) benutzt. Man versetzt sie bei diesen Verfahren mit geringen Mengen von Reizstoffen, vor allem mit Chlorameisensäureester u. s. w.

Dichlordiäthylsulfid, $(ClCH_2 \cdot CH_2)_2S$, unter den Namen Gelbkreuzkampfstoff Lost, Senfgas, Yperit verwendet; der wirkungsvollste Kampfstoff aus der letzten Zeit des Weltkrieges und bis heute nicht übertroffen. Er wurde 1860 von NIEMANN aufgefunden, der auch schon damals seine gefährliche blasenziehende Eigenschaft beobachtete. Dichlordiäthylsulfid ist ein farbloses Öl, das bei 13,4° erstarrt und bei 217° siedet. In reinem Zustande ist es fast geruchlos, riecht aber meistens schwach nach Senf; mit Wasser ist es kaum mischbar, darin unlöslich, während es sich in vielen organischen Flüssigkeiten leicht auflöst. Beachtenswert ist seine allmähliche Löslichkeit in Kautschuk, so daß Gummihandschuhe u. s. w. einen nur zeitweiligen Schutz gewähren. Mit Wasser setzt es sich langsam zu Chlorwasserstoff und Thiodiglykol um: $(ClCH_2 \cdot CH_2)_2S + 2\,H_2O = 2\,HCl + (HOCH_2 \cdot CH_2)_2S$. Durch kochendes Wasser wird es in wenigen Minuten zersetzt.

Das *spez. Gew.* des Dichlordiäthylsulfids bei 20° ist 1,26. Sein Dampfdruck ist sehr gering und beträgt bei 15° nur 0,0417 *mm*, bei 20° 0,0650 *mm* und bei 25° 0,0966 *mm*. Seine Flüchtigkeit bei diesen Temperaturen beträgt 401, 625 und 958 mg/m^3, ist also sehr klein. Infolge dieser langsamen Verflüchtigung bleibt ein mit diesem Kampfstoff verseuchtes Gelände sehr lange unbetretbar. Aus demselben Grunde kann dieser Kampfstoff auch nicht abgeblasen, sondern nur verschossen werden und muß dabei noch durch eine kräftige Sprengladung vernebelt oder versprüht werden.

Die Herstellung des Dichlordiäthylsulfids erfolgte in Deutschland nicht nach dem einfachen Verfahren der Einwirkung von Äthylen auf Schwefelchlorür, sondern nach dem von V. MEYER (*B.* **19**, 3260) und später von EMIL FISCHER ausgearbeiteten Verfahren aus Äthylen über Äthylenchlorhydrin und Thiodiglykol. Das nach diesem Oxol-Verfahren gewonnene Produkt war sehr rein und haltbar, während das über Schwefelchlorür dargestellte Produkt durch ausgeschiedenen Schwefel verunreinigt war und zu allerlei Störungen im Großbetriebe Veranlassung gab. Die angelsächsischen Länder haben im Kriege nach dem Schwefelchlorürverfahren gearbeitet. Das Oxolverfahren hat unter anderm den großen Vorteil, daß das Zwischenprodukt Thiodiglykol schon frühzeitig in großen Mengen hergestellt und gelagert werden kann, so daß es dann in kürzester Zeit in verhältnismäßig einfachen Anlagen in das Dichlordiäthylsulfid übergeführt werden kann.

1. Bei dem Oxol-Verfahren wird das Athylen (Bd. **I**, 753) in einen Kessel mit so viel Chlorkalk geleitet, als 500 *kg* disponiblem Chlor entspricht, der mit 5 m^3 Wasser angesetzt und mit 20 m^3 CO_2 beschickt wird, um einen Teil der unterchlorigen Saure freizumachen. Das Athylen wird bis zur Sattigung eingeleitet, dann abwechselnd CO_2 und C_2H_4 bis zur Erschopfung des Chlorkalks hineingedruckt. Wahrend dieser Absorption wird die Temperatur zwischen 5 und 10° gehalten.

$$CaOCl_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2\,HClO, \quad CH_2 : CH_2 + HClO = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot OH.$$

Nach dem Abpressen des Calciumcarbonats durch Filterpressen enthalt die Lauge 10–12% Chlorhydrin (Ausbeute von 60–80%) Aus dieser Losung wird das Athylenchlorhydrin abgeblasen, so daß eine 18–20%ige Losung entsteht, die dann mit der theoretischen Menge Natriumsulfid auf 90–100° erhitzt wird. $2\,CH_2Cl\;CH_2\cdot OH + Na_2S = (HO\cdot CH_2\cdot CH_2)_2S + 2\,NaCl$ Das Wasser wird im luftverdunnten Raume abgetrieben, das zuruckbleibende Thiodiglykol oder Oxol abfiltriert und im Vakuum destilliert Ausbeute 90% Dieses Thiodiglykol wird dann in verbleiten Eisenkesseln mit trockenem Chlorwasserstoffgas zum gewunschten Dichlordiathylsulfid umgesetzt:

$$(HO\;CH_2\cdot CH_2)_2S + 2\,HCl = (ClCH_2\cdot CH_2)_2S + 2H_2O.$$

Dieser Darstellungsweg ist scheinbar umstandlich, fuhrt aber zu einem sehr reinen und haltbaren Produkte.

2. Laßt man das Athylen auf Schwefelchlorur einwirken, so muß dieses durch Destillieren gut gereinigt sein Am besten destilliert man das S_2Cl_2 zuerst unter gewohnlichem Druck unter Zusatz von etwas Schwefel und von 1% aktiver Kohle Die Fraktion 137° wird dann noch einmal im Vakuum destilliert und geht bei 40° unter 11 *mm* Druck als goldgelbe Flussigkeit uber Bei der Umsetzung zwischen Athylen und Schwefelchlorur entwickelt sich viel Warme, die Veranlassung zur Bildung von storenden Zwischenprodukten gibt. Deshalb muß beim Einleiten des C_2H_4 etwas gekuhlt werden. $2\,CH_2 : CH_2 + S_2Cl_2 = (ClCH_2\cdot CH_2)_2S + S$ Die Schwierigkeit liegt in dem abgeschiedenen Schwefel, der sich leicht zusammenballt und zu Verstopfungen und Verschmierungen Veranlassung gibt Arbeitet man bei 30–35°, so soll der abgeschiedene Schwefel kolloidal gelost bleiben, und das so erhaltene Produkt soll sich bereits ohne weitere Reinigung zum Fullen von Geschossen eignen. Besondere Vorschriften ruhren von POPE und von LEVINSTEIN her (*Chem Trade Journ.* **64**, 477 [1919]; Journ. Chem. Ind. 38, 344, 432, 451 [1919]; **39**, 65 [1920]; *Journ chem. Soc. London* **119**, 634 [1920]; **121**, 594 [1921]).

Durch Oxydationsmittel, wie Chlorkalk, Permanganat, Wasserstoffperoxyd u. s. w., wird das Dichlordiäthylsulfid leicht zu harmlosen Sulfoxyden und Sulfonen oxydiert. Daher ist Chlorkalk ein sehr gutes und bequemes Mittel zum Vernichten dieses gefährlichen Kampfstoffes auf der Haut, auf Kleidungsstücken, im Gelände u. s. w.

Dichlordiäthylsulfid ist ein schweres Zellgift und wirkt daher nicht nur auf die Haut, sondern bei der Einatmung und beim Einführen in den Verdauungstractus auch im Innern des Organismus. Nach amerikanischen Angaben tritt nach halbstündigem Einatmen einer Luft, die 0,07 *mg* Dichlordiäthylsulfid in 1 *l* enthält, der Tod ein, so daß es hiernach noch giftiger als Phosgen wäre. Da trotz des sehr geringen Dampfdrucks an heißen Tagen eine Konzentration von 3,6 *mg* erreicht werden kann, so kann ein längerer Aufenthalt in einem mit diesem Kampfstoff verseuchten Gelände zu Erkrankungen führen. Die Wirkung auf die Haut äußert sich in allmählicher Blasenbildung, die an schwere Verbrennungen erinnert. Im Verlaufe dieser Blasenbildung kommt es zu Nekrosen mit geringer Neigung zur Heilung, die einen guten Nährboden für Infektionen bilden. Von englischer Seite werden folgende Krankheitssymptome angegeben: 1. Niesen ohne Augenreizung; nach 12^h Augenentzündung und Erbrechen. 2. Blaschenbildung im Gesicht und am Hals. 3. Die Haut zwischen den Schenkeln wird mitunter rot, wund und mit Bläschen bedeckt. 4. Die Haut wird zuerst ohne Schmerzen angegriffen; nach ungefähr 12^h erscheinen Brandblasen, und die Schmerzen werden sehr heftig.

Bei Berührung mit Dichlordiathylsulfid muß dieser Kampfstoff schnellstens durch Chlorkalk vernichtet oder mit Benzin, Benzol, Alkohol u. s. w. abgewaschen werden. Die Augen sind mit 1%iger Natriumbicarbonatlosung oder einer gesättigten Boraxlösung zu behandeln. Bei den Lungen liegt die Gefahr weniger in der Wirkung des Kampfstoffes selbst, als vor allem in sich anschließenden Infektionen.

Im Felde wurde das Dichlordiäthylsulfid nur verschossen. Es ist ein schwerflüchtiger Kampfstoff, der sich vor allem für Verteidigungszwecke eignet. Gesicht, Augen und Lunge werden durch die Schutzmaske vollkommen gesichert. Die übrigen Körperteile sucht man durch Anlegen undurchlässiger Anzüge zu schützen. Die Hautschädigungen machen längere Zeit kampfunfähig, führen aber nur selten zum Tode.

Infolge eines leichten Geruches nach Senf, der auf Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen ist, wurde dieser Kampfstoff als Senfgas, wegen der Charakterisierung der deutschen damit gefüllten Geschosse durch ein gelbes Kreuz als Gelbkreuzkampfstoff bezeichnet. Er ist der wirksamste deutsche Kampfstoff gewesen.

Arsine. Die als Kampfstoff verwendeten Arsine waren dadurch ausgezeichnet, daß sie als ultramikroskopischer Staub von den Schutzmasken nicht absorbiert wurden, sondern hindurchgingen und nach dem Einatmen heftige Beschwerden in Nase, Lunge und Kopf hervorriefen, ohne dabei tödlich zu wirken. Infolge der eintretenden Atemnot zwangen sie zum Absetzen der Schutzmasken, so daß andere Kampfstoffe dann einwirken konnten. Diese als Blaukreuzkampfstoffe bezeichneten chemischen Produkte wurden daher meistens im Gemisch mit Gelb- und Grünkreuz im Buntfeuer verwendet.

Die Basis für die Blaukreuzkampfstoffe ist das Arsentrichlorid, das von französischer und englischer Seite als solches (vgl. Tabelle 5) ohne merklichen Erfolg angewendet worden ist. Über Arsentrichlorid vgl. Bd. I, S. 582. Die Dämpfe des Arsentrichlorids bilden infolge der leichten Hydrolyse dieser Verbindung weiße Wolken. $AsCl_3$ ist ein schwächerer Reizstoff und wirkt besonders auf die Augen und die Nasenschleimhaut. Durch Ersetzen der Chloratome durch organische Radikale erhält man Verbindungen, die sich zum Teil als schwere Reizstoffe erwiesen haben.

Diphenylarsinchlorid, $(C_6H_5)_2AsCl$, deutscher Blaukreuzkampfstoff Clark, amerikanisch D. A., wurde 1881 von LA COSTE und MICHAELIS (*A.* **201**, 215) entdeckt.

Technisch wurde diese Verbindung aus Anilinchlorhydrat dargestellt, das mittels Natriumnitrits diazotiert und durch Natriumarsenit in phenylarsinsaures Natrium übergeführt wurde:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot N_2Cl \rightarrow C_6H_5 \cdot AsO(ONa)_2.$$

Die daraus freigemachte Phenylarsinsäure wird dann durch schweflige Säure zu Phenylarsinoxydhydrat reduziert: $C_6H_5 \cdot AsO(OH)_2 + H_2SO_3 = C_6H_5 \cdot As(OH)_2 + H_2SO_4$. Durch Behandeln dieses Phenylarsinoxydhydrats mit Diazoniumchlorid erhalt man dann die Diphenylarsinsäure:

$$C_6H_5 \cdot As(OH)_2 + C_6H_5 \cdot N_2Cl = (C_6H_5)_2AsO(ONa) + N_2 + NaCl.$$

Die freie Diphenylarsinsäure wird wieder mit schwefliger Säure reduziert, wodurch man das Bis-diphenylarsinoxyd $[(C_6H_5)_2As]_2O$ erhält, das bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff in das gesuchte Diphenylarsinchlorid übergeht:

$$2\,(C_6H_5)_2AsO(OH) + 2\,H_2SO_3 = [(C_6H_5)_2As]_2O + 2\,H_2SO_4 + H_2O;$$
$$[(C_6H_5)_2As]_2O + 2\,HCl = 2\,(C_6H_5)_2AsCl + H_2O.$$

Das reine Diphenylarsinchlorid ist eine farblose krystallinische Verbindung, die bei 44—45° schmilzt und bei 333°, nicht ohne Zersetzung, destilliert werden kann. $D = 1{,}4$. In Phosgen, Chloroform und den meisten organischen Flüssigkeiten ist es löslich. Durch Wasser wird es rasch zersetzt. Die Flüchtigkeit ist sehr gering, so daß der Kampfstoff durch Explosivstoffe zerstäubt werden muß. Auch durch Erhitzen kann er vernebelt werden. Die Dämpfe bewirken eine starke Reizung der Nase, des Rachens und der tieferen Atemwege. Bemerkenswert ist die Nachwirkung, die sich zu heftigen Schmerzen in der Brust und im Kopfe auswächst, verbunden mit großer Atemnot. Die Reizwirkungen erreichen nach 6—12′ ihren Höhepunkt und dauern ungefähr $^1/_2$—2^h an. Die Wirkung dieses Stoffes auf die Augen und auf die Haut ist nur gering. Die Atemluft kann durch ein Filter aus Watte, Zellstoff u. s. w. vor der Schutzmaske von dem feinen, reizenden Staube gereinigt werden.

Diphenylarsincyanid, $(C_6H_5)_2AsCN$, deutscher Blaukreuzkampfstoff Clark II. Diese Verbindung wird aus dem vorhergehenden Chlorid durch einfache Umsetzung mit Natriumcyanid bei 60° erhalten:

$$(C_6H_5)_2AsCl + NaCN = (C_6H_5)_2AsCN + NaCl.$$

Bei einem Überschuß von 5% Cyanid ist die Ausbeute gut.

Das Diphenylarsincyanid ist eine farblose krystallinische Masse, die schwach nach Knoblauch und bitteren Mandeln riecht. Sie schmilzt bei 31,35°, nach italienischen Angaben bei 35°. $D = 1{,}45$. In Wasser ist die Verbindung kaum löslich, wird dadurch auch kaum zersetzt. In den meisten organischen Flüssigkeiten ist sie leicht löslich. Die Flüchtigkeit des Cyanids ist noch etwas geringer als die des Chlorids und

beträgt bei 20° nur etwa 0,1 *mg* in 1 m^3 Luft. Die Reizwirkung des Diphenylarsincyanids ist etwas größer als die des Chlorids und äußert sich zuerst als Nasenreiz, dem Niesen, Rachenreiz, Kopfdruck, Ohrenschmerzen, Zahn- und Kieferschmerzen sowie Atemnot folgen.

Infolge des geringen Dampfdrucks mußte auch dieser Kampfstoff verstäubt werden, was dadurch erreicht wurde, daß die Sprengladung der Geschosse so bemessen war, daß der Kampfstoff durch die bei der Detonation auftretende Hitze vergast wurde, sich dann aber bei der raschen Abkühlung wieder als ultramikroskopisch feiner Staub ausschied, der nur durch dickere Watte- und Zellstoffilter u. s. w. festgehalten wurde.

β-*Chlorvinylarsindichlorid*, $ClCH:CH \cdot AsCl_2$, amerikanisch Lewisit genannt. Nachdem diese Verbindung als Umsetzungsprodukt zwischen Acetylen und Arsentrichlorid von JOH. THIELE, von H. WIELAND und A. BLOEMER, von O. A. v. DAFERT auf ihre Kampfstoffeigenschaften 1916 bis 1919 untersucht worden war, wurde sie von dem amerikanischen Chemiker W. LEE LEWIS noch einmal als Kampfstoff beschrieben.

Die Einwirkung des Acetylens auf das Arsentrichlorid erfolgt in Gegenwart von $AlCl_3$ als Katalysator unter verschiedenen Bedingungen. WIELAND und BLOEMER (*A*. **431**, 30) leiten in 360 *g* $AsCl_3$ und 66,5 *g* $AlCl_3$ unter starkem Rühren trockenes, reines C_2H_2 ein und kühlen. Nach je 3 h wird noch dreimal je 66,5 *g* $AlCl_3$ hinzugefügt, worauf nach 12 h die dickflüssige, braune Masse durch Eis zersetzt wird. Dann wird ausgeäthert und nach dem Vertreiben des Äthers fraktioniert, wodurch man die drei Chlorvinyle des Arsens erhält.

GREEN und PRICE (*Journ. chem. Soc. London* **119**, 448 [1922]) leiten in eine eisgekühlte Mischung von 440 *g* $AsCl_3$ und 300 *g* $AlCl_3$ in 6 h 100 *g* C_2H_2 ein und zersetzen das abgeschiedene Öl durch Eingießen in kalte *konz*. Salzsäure. Das Zersetzungsprodukt wird in einem Dampfstrom aus kochender Salzsäure von konstantem *Kp* fraktioniert, wobei 47 *g* Chlorvinylarsindichlorid erhalten wurden.

Auch LEWIS und PERKINS geben ein Verfahren an (*Journ. Ind. engin. Chem.* **15**, 290 [1923]).

Das β-Chlorvinyldichlorid ist ein farbloses Öl vom *Schmelzp.* —13° und vom *Kp* 190°. *D* = 1,89. In Wasser ist es nur spurenweise löslich, wird aber dadurch rasch unter Bildung harmloser Produkte zersetzt. Er riecht schwach nach Geranium. Auf die Schleimhäute der Nase und der Augen wirkt es stark reizend ein und bewirkt heftiges Niesen. Bei der Berührung mit der Haut bildet es Blasen und ist darin dem Dichlordiäthylsulfid ähnlich, soll es nach amerikanischen Behauptungen darin sogar übertreffen. Halbstündiges Einatmen von Luft, die 0,048 *mg* dieser Verbindung im Liter enthält, soll den Tod herbeiführen.

Über Laboratoriumsversuche ist die Erprobung dieses Kampfstoffes noch nicht hinausgediehen. Seine Bekämpfung ist leichter als die des Dichlordiäthylsulfids, da er erheblich wasserempfindlicher ist. Abwaschen mit Soda, mit gelöschtem Kalk oder Chlorkalk vernichtet es sofort.

Bemerkenswert ist, daß die Wirkung des Dichlorvinylarsins und des Trichlorvinylarsins erheblich schwächer als die des Monochlorvinylarsindichlorids ist.

Raucherzeugung. Rauch und Nebel sind schon immer gelegentlich mit Absicht erzeugt worden, um Signale zu geben, um Frostschäden zu verhüten, um militärische Operationen zu verschleiern. In sehr großem Umfange hat man die Herstellung von Rauch und Nebel auf künstlichem Wege erst im Weltkriege durchgeführt. Sie dient in erster Linie zur Schaffung einer Deckung gegen Sicht, wird dann aber auch zu Signalzwecken, zu Reklamezwecken verwendet. Mit Hilfe künstlicher Nebel- und Rauchwolken können militärische Stellungen, Truppenmassen, Schiffe u. s. w. für einige Zeit der Sicht durch gegnerische Beobachter, vor allem aus Flugzeugen, entzogen und getarnt werden. Durch die Anwendung von Artilleriegeschossen mit Rauch- oder Nebelfüllung kann das Einschießen der Artillerie, der Minenwerfer u. s. w. erleichtert werden. Gefärbter Rauch und Nebel kann zur Signalgebung benutzt werden. Seit einiger Zeit wird die Erzeugung künstlichen Rauchs und Nebels auch dazu verwendet, um am Himmel durch Flugzeuge Reklamezeichen, Himmelsschrift u. s. w. erscheinen zu lassen. Den künstlichen Wolken

können auch noch chemische Kampfstoffe beigemischt werden, so daß sie dann eine besondere Art des Angriffs darstellen. Während die Verwendung von künstlichem Rauch und Nebel zur Bekämpfung von Frost und Kälte, vor allem im Wein- und Obstbau, noch in den Anfangsgründen steckt, ist ihre militärische Brauchbarkeit in vielen Ländern außerordentlich entwickelt worden. Nicht nur werden im Kriege die Stellungen an der Front und in dem dahinterliegenden Gebiete durch Vernebelung gegen feindliche Beschießung, gegen Flugzeugangriffe geschützt, auch im Hinterlande und in der Heimat werden bedrohte Industriezentren, große Städte, wichtige Bauten und Anlagen gegen Flugzeugangriffe vernebelt. Mit Hilfe künstlicher Nebelwolken werden Truppenverschiebungen durchgeführt und wird zur See die Sperre durchbrochen. Die Erzeugung künstlicher Rauch- und Nebelwolken scheint ein noch sehr entwicklungsfähiges Gebiet zu sein.

Von den Eigenschaften, die von gutem Rauch und Nebel zu fordern sind, ist die optische Dichte oder das Deckvermögen gegen Sicht, ferner die Beständigkeit, die Zähigkeit und die einfache Erzeugung von Wichtigkeit. Die optische Dichte ist umso größer, je dünner die Nebelschicht ist, hinter welcher eine Lichtquelle gerade verschwindet.

Um mehrere Rauch- und Nebelbildner miteinander vergleichen zu können, bestimmt man ihr Deckvermögen. Entwickelt 1 *kg* Substanz beim Vernebeln v Liter Nebel oder Rauch von der optischen Dichte d, so ist das Deckvermögen gleich dem Produkte $v \cdot d$, das in folgender Tabelle für einige Stoffe wiedergegeben ist. Es handelt sich um Annäherungszahlen.

Tabelle 4.

Stoff	Deckvermögen	Stoff	Deckvermögen
Phosphor und Luft	4600	Zinntetrachlorid, Ammoniak und Wasser	1590
Ammoniak und Chlorwasserstoff	2500	BERGER-Gemisch	1250
Chlorsulfonsäure und Luftfeuchtigkeit	2200	Zinntetrachlorid und Ammoniak	900
Schwefeltrioxyd und Luftfeuchtigkeit	1800	Schwefeltrioxyd und Ammoniak	375

Die dichtesten Wolken werden also durch geeignete Verbrennung von farblosem Phosphor erzeugt. Dann folgt das Reaktionsprodukt zwischen vergastem Chlorwasserstoff und Ammoniak und dann verdampfte Chlorsulfonsäure.

Von großer Bedeutung ist die Haltbarkeit und Beständigkeit der erzeugten Wolken, die sich möglichst lange Zeit in der Luft in dichter Form halten sollen. Diese Eigenschaft ist vor allem dann erfüllt, wenn diese Nebel als Aerosole vorliegen, ihre kleinsten Teilchen also ultramikroskopische Größe besitzen. Die Aerosole werden nur sehr schwer von Flüssigkeiten und von Oberflächen absorbiert, wie es z. B. vom Schwefeltrioxydnebel schon seit langem bekannt ist. Nach ultramikroskopischen Untersuchungen haben die Teilchen in den besten Nebeln einen Durchmesser von 10^{-3} *cm* und weniger. Er hängt von dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft ab und geht bis zu molekularen Durchmessern 10^{-8} *cm* herunter. Die Nebel- und Rauchteilchen lassen sich als Aerosole nur schwierig ab- und adsorbieren, werden also durch den Atemeinsatz kaum zurückgehalten. Hingegen kann man sie beim Hindurchpressen des vernebelten Luftstromes durch Watte- und Zellstoffpolster abfiltrieren, ebenso wie man die Blaukreuznebel, die auch in Form von Aerosolen vorliegen, mittels Hindurchatmens durch derartige Filter unschädlich machen kann.

Gegen Luft, Temperaturänderungen und vor allem gegen Feuchtigkeit, Regen, Schnee u. s. w. müssen die künstlichen Rauch- und Nebelwolken zum mindesten einige Stunden beständig sein, damit das Deckvermögen innerhalb dieser Zeit nur wenig abnimmt.

Für die meisten Zwecke müssen die erzeugten Nebel harmloser Natur sein, damit die verschleierten eigenen Truppen u. s. w. nicht merklich belästigt oder etwa geschädigt werden. In genügend verdünntem Zustande trifft dies auch für die obengenannten Stoffe zu. Bei höherer Konzentration von Schwefeltrioxyd-, Chlorsulfonsäure-Wolken können jedoch Reizerscheinungen auftreten. Außerdem können unter diesen Umständen auch Korrosionen an Waffen und Bekleidung u. s. w. erfolgen.

Indessen ist die Reiz- und Giftwirkung so gering, daß die Rauch- und Nebelstoffe von diesem Gesichtspunkte aus nicht gegen den Feind angewendet werden. Jedoch kann man den Nebelwolken auch Reizstoffe beimischen, ohne daß sich derartige Wolken bisher aber als besonders wirksam erwiesen hätten.

Der wirksamste Nebelbildner ist der farblose Phosphor, der beim Verbrennen an der Luft Phosphorpentoxyd, P_2O_5, und dann mit der Feuchtigkeit der Luft einen Nebel von feinsten Phosphorsäuretröpfchen von sehr starkem Deckvermögen bildet. Indessen ist die Handhabung des Phosphors nicht ungefährlich und nur in geübten Händen angebracht. Immerhin hat die große Brandwirkung und die Schmerzhaftigkeit von Phosphorbrandwunden diesem Stoff zu großer Verwendung im Kriege verholfen.

Auch Schwefeltrioxyd, SO_3, eignet sich gut zur Nebelbildung. Es wird in *konz.* Schwefelsäure zum Oleum gelöst, das dann durch Auftropfen auf gebrannten Kalk verdampft wird.

Ebenso wirksam ist Chlorsulfonsäure, $Cl \cdot SO_3H$, die entweder unter Druck aus feinen Düsen versprüht oder durch Auftropfen auf gebrannten Kalk verdampft wird. Sie bildet mit der Feuchtigkeit der Luft Salz- und Schwefelsäuretröpfchen. Man kann in der flüssigen Chlorsulfonsäure auch noch Schwefeltrioxyd auflösen; jedoch scheidet sich dieses gelegentlich bei tieferen Temperaturen wieder aus und gibt zu Verstopfungen der Düsen Veranlassung.

Weniger geeignet und vor allem zu kostspielig sind die Tetrachloride des Zinns, des Siliciums und des Titans. Auch diese Flüssigkeiten hat man behelfsmäßig im Kriege unter Druck versprüht, worauf sie mit der Feuchtigkeit der Luft Nebel bildeten, die aus Salzsäuretropfchen und sehr fein verteilter Zinn-, Kiesel- oder Titansäure bestanden. Blast man in die verstaubten Tetrachloride dann noch Ammoniakgas ein, so wird die Nebelbildung infolge der Bildung von Ammoniumchloridrauch noch etwas verstarkt. Die nebelbildende Kraft von Arsentrichlorid ist nur gering, auch ist die Giftigkeit der Arsentrichloridwolken nicht stark.

Von Wichtigkeit wegen ihrer nebelbildenden Kraft und wegen ihrer Handlichkeit und Ungefährlichkeit sind dann trockene Gemische, die beim Entzünden unter starker Rauch- und Nebelentwicklung abbrennen, wobei sie meistens stark hygroskopische Produkte liefern. Die Grundlage dieser Nebelbildner ist ein Gemisch von Kohlenstofftetrachlorid und Zinkstaub, das beim Erhitzen sich entzündet und einen dichten Nebel von Zinkchlorid liefert, der sich mit der Feuchtigkeit der Luft dann zu Salzsäuretröpfchen und Zinkoxyd umwandelt. Zur Milderung der Reaktion und aus anderen praktischen Gründen hat man dieser Mischung noch andere Bestandteile, wie Zinkoxyd, Magnesiumcarbonat, Ammoniumchlorid, Natriumchlorat, Milchzucker u. s. w., zugesetzt. Das sog. BERGER-Gemisch besteht aus 25 Tl. Zinkstaub, 20 Tl. Zinkoxyd, 5 Tl. Kieselgur und 50 Tl. Tetrachlorkohlenstoff. Eine andere Mischung war zusammengesetzt aus 34,6 Tl. Zinkstaub, 9,3 Tl. Natriumchlorat, 7,0 Tl. Ammoniumchlorid, 8,3 Tl. Magnesiumcarbonat und 40,8 Tl. Tetrachlorkohlenstoff.

Es ist dann vorgeschlagen worden, gewisse Chloride, wie z. B. Bleichlorid, durch Sprengstoffe verstäuben zu lassen. Ein besonderer Erfolg scheint dabei jedoch nicht einzutreten.

Für Signalzwecke kann man gefärbten Rauch und Nebel erzeugen, indem man feinpulverisierte Farbstoffe, wie z. B. Ultramarin, Englischrot u. s. w., verstäubt oder indem man Flüssigkeiten, wie Chloroform, Titanchlorid u. s. w., in denen Farbstoffe, wie z. B. Sudanrot II, gelöst sind, unter Druck aus geeigneten Düsen versprüht. Schwarzer Rauch entsteht beim Verbrennen von Naphthalin oder Anthracen. Gelben Rauch erhält man beim Verbrennen einer Mischung von Salpeter, Schwefel und rotem Arsensulfid. Es ist eine größere Anzahl von derartigen Mischungen angegeben und zum Teil auch patentiert worden. Indessen steht die praktische Erprobung noch aus. Am geeignetsten dürften die BERGER-Mischungen sein, denen man Farbstoffe, wie Nitranilinrot, Chrysoidin, Indigo, Auramingelb u. s. w., beigemischt hat. Bei diesen gefärbten Nebeln und Rauchen handelt es sich um kleinere Wolken,

die auch nur mit wenig Material hergestellt werden, während bei der Vernebelung zu Tarnungszwecken große Strecken Landes unsichtbar gemacht werden und daher der Materialverbrauch erheblich größer ist.

Den Rauch- und Nebelapparaten, in denen die beschriebenen Substanzen verwendet werden, liegen die verschiedensten Konstruktionen zugrunde, je nach den Bedingungen, unter denen der Nebel erzeugt werden soll. In kleinen tragbaren oder großen festeingebauten Nebeltöpfen läßt man Oleum oder Chlorsulfonsäure auf gebrannten Kalk tropfen. Man kann diese Flüssigkeiten auch durch eingepreßtes Kohlendioxyd herausdrücken und aus geeigneten Düsen versprühen. Der Druck kann auch durch Entwicklung von Kohlendioxyd erzeugt werden, das durch die Einwirkung der Chlorsulfonsäure und der *konz.* Schwefelsäure aus einer „Drucksäure" abgespalten wird. Das Verdampfen der Nebelsäuren kann auch durch die heißen Abgase im Auspuffrohr der Motoren von Tankwagen, Flugzeugen u. s. w bewirkt werden. Die Vernebelungsapparate können mit der Hand bedient werden, können aber auch, vor allem wenn sie fest eingebaut sind, von einer Zentrale aus elektrisch in Tätigkeit gesetzt werden.

Zinntetrachlorid und die verwendeten Chloride werden aus einer Eisenflasche durch Kohlendioxyd herausgedrückt und in ein weites Mischungsrohr verstäubt, in dem sie zu gleicher Zeit mit eingeblasenem Wasserdampf und Ammoniakgas vermischt werden. Auch diese Apparatur ist in tragbarer Form und für Standbetrieb gebaut worden.

Zur Füllung der Nebelminen und Nebelgeschosse dient Chlorsulfonsäure, seltener Zinntetrachlorid. Beide werden durch den Sprengstoff fein zerstäubt und entwickeln dann mit der Feuchtigkeit der Luft weiße Nebel, die weithin erkennbar sind und die Einschlagstelle deutlich anzeigen.

Die festen Rauch- und Nebelmischungen von BERGER u. s. w. werden ebenfalls in Rauchtöpfen angewendet, wobei die Mischung durch einen Reißzünder in Brand gesetzt wird und selbsttätig weiterbrennt. Derartige Rauchtöpfe werden klein, in Form von Handgranaten, hergestellt, aber auch groß, mit einem Inhalte von mehreren 100 *kg*. Die kleinen Rauchkerzen brennen einige Minuten, die großen bis zu einer halben Stunde. Auch Minen und Artilleriegeschosse werden mit der BERGER-Mischung gefüllt, um die gegnerische Stellung zu vernebeln. Die Rauchtöpfe können auch mit Schwimmvorrichtungen versehen werden, um das Vernebeln der See zu ermöglichen.

Für Signalzwecke füllt man die Patronen von Leuchtpistolen mit Stoffen, die gefärbten Rauch entwickeln. Jedoch hat sich dieses Verfahren der Signal- und Befehlsübermittlung bisher nicht sehr bewährt.

Erwähnt seien hier auch die Leuchtspurgeschosse, die entweder Phosphor oder einen Leuchtsatz enthalten (s. Feuerwerkerei, Bd. V, 342).

Für Reklamezwecke dient die Himmelsschrift, bei der der Flugzeugführer in das Auspuffrohr seines Motors Chlorsulfonsäure fließen läßt, die dann durch die heißen Abgase verdampft und ausgeblasen wird, so daß sie einen weithin sichtbaren Nebelstreifen bildet. Durch geeignete Führung des Flugzeuges erhält dieser Nebelstreifen die Form von Buchstaben und Zeichen.

Geeignete Rauch- und Nebelwolken lassen sich nur bei bestimmten meteorologischen Bedingungen erzeugen. Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft muß genügend groß sein, was aber wohl fast immer der Fall ist. Wichtiger ist der Wind, der gleichmäßig und nicht böig sein darf. Seine Geschwindigkeit soll zwischen 2 und 6 *m* in der Sekunde sein, damit die Wolke genügend lange über dem vernebelten Gelände liegt.

Literatur: JUL. MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe Leipzig 1926. – A. A. FRIES und CL. J. WEST, Chemical Warfare New York 1921 – E. VEDDER, The Medical Aspects of Chemical Warfare. Baltimore 1925. – S. P. SCHIOTZ, Synthetic Organic Compounds. London 1925.

Julius Meyer.

Kaolin (Porzellanerde, China Clay) ist ein wasserhaltiges Tonerdesilicat, $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$. Über Vorkommen und hauptsächlichste Verwendung s. Tonwaren. Es dient ferner noch zur Herstellung von Bleistiften (Bd. **II**, 518), als Verdickungsmittel in der Druckerei (Bd. **III**, 770), in der Emailleindustrie (Bd. **IV**, 412), als Erdfarbe (Bd. **IV**, 475), in der Glasindustrie (Bd. **V**, 751) und für keramische Farben (Bd. **IV**, 818). Über seine Reinigung s. Bd. **IV**, 404.

Kapillarität. Der allgemeine Begriff Kapillarität umfaßt alle Erscheinungen der Oberfächenspannung (s. d.). Im besonderen versteht man unter „Kapillarität", der ursprünglichen Bedeutung dieses Wortes entsprechend, die Erscheinung, daß in einer Kapillare, welche in eine Flüssigkeit taucht, die Flüssigkeit mehr oder minder hoch über dem äußeren Niveau steht, vorausgesetzt, daß die Röhre von der Flüssigkeit benetzt wird, z. B. wenn man eine enge Glasröhre in Wasser eintaucht. Wenn aber die Flüssigkeit die Röhre nicht benetzt, so steht sie immer tiefer als außen; diesen selteneren Fall beobachtet man z. B., wenn man eine gläserne Kapillare in Quecksilber eintaucht.

Der Höhenunterschied hängt gesetzmäßig vom Querschnitt der Röhre ab; er ist umso größer, je enger sie ist. Ferner wird er durch die der betreffenden Flüssigkeit eigentümliche Oberflächenspannung bedingt. Wenn r den Radius der Röhre, s das *spez. Gew.* und σ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bedeutet, so gilt für die kapillare Steighöhe h die Beziehung $h = \frac{2\sigma}{r \cdot s}$. Beispielsweise steigt Wasser in einer Röhre von 1 *mm* Radius bei 20° 14,5 *mm*, bei 0° 15,0 *mm* hoch[1]. Äthylalkohol dagegen hat eine viel kleinere Kapillaritätskonstante; er steigt in einem Rohre von 1 *mm* Radius bei 20° nur 5,9 *mm*. Sehr geringe Verunreinigungen der Röhrenwand und der Flüssigkeit beeinflussen die kapillare Steighöhe in hohem Grade.

Durch die Kapillarität werden Flüssigkeiten auch in den engen Kanälen poröser Wände bis zu erheblichen Höhen emporgesaugt; diese Wirkung spielt in der belebten wie in der unbelebten Natur eine sehr wichtige Rolle.

Der Versuch, dieses kapillare Aufsteigen für die chemische Analyse zu verwerten, ist mit großer Ausdauer von F. GOPPELSROEDER (Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Basel, Bd. **14** [1901]; **17** [1904] und **19** [1907]) durchgeführt worden. Er ließ Lösungen in senkrecht aufgehängten Filtrierstreifen aufsteigen und verglich die Geschwindigkeit des Aufsteigens sowie die erreichten Steighöhen. Stoffe, welche von dem Filtrierpapier stark adsorbiert werden, z. B. viele Farbstoffe, werden dadurch bald vom weiteren Aufsteigen zurückgehalten, andere Stoffe, z. B. Jodkalium, dringen mit dem Wasser bis zu der von diesem erreichbaren Höhe empor, welche GOPPELSROEDER in 9 verschiedenen Sorten von Filtrierpapier für destilliertes Wasser zu 31,6—49,0 *cm* fand. Diese durch die auswählende (selektive) Adsorption bewirkte Trennung gestattet es, unter Umständen manche sonst schwer zu fassenden Substanzen auf dem Filtrierpapier in eleganter Weise zu erkennen. Auf diese Weise konnten noch $2{,}5 \cdot 10^{-11}\,g$ Methylenblau in 1 cm^3 erkannt werden. Auch ungefärbte Stoffe können derart nachgewiesen werden, wenn man das Papier nachträglich mit geeigneten Reagenzien tränkt. Zur quantitativen Bestimmung eignet sich jedoch das Verfahren wenig (vgl. H. FREUNDLICH, Kapillarchemie. Leipzig 1923, S. 289). *K. Arndt.*

Kapillärsirup s. Stärkezucker.

Kapok, Pflanzendaunen, Pflanzenseide, sind die Haare in den Früchten von Bombaceen und Bixaceen. Kapok ist die malaiische Bezeichnung für Baum. Akon ist die indische Bezeichnung für Kapok. Als wichtigste Kapokbäume gelten Eriodendron anfractuosum = Ceiba pentandra und Bombax villosum, heptaphyllum, malabaricum, longiflorum, mungaba u. a. Sie stammen aus dem tropischen Amerika, werden aber auch in Afrika, Ostindien und vor allem auf den Sundainseln angebaut. 95% des Ertrages kommen von Java. Der Baum trägt gewöhnlich im fünften, manchmal schon im dritten Jahre Früchte. Wenn die reifen Kapseln aufspringen, zeigen sich an der inneren Fruchtwand die weißen bis braunen Fasern. Diese werden durch Entfaserungsmaschinen von den Fruchtteilen abgetrennt. Ein Baum liefert 18—32 Früchte und 700—1200 *g* Kapok.

Physikalische Eigenschaften. Die Faser ist 10—30 *mm* lang und 20—45 μ dick. Die Akonfasern sind länger und dicker. Die Faser ist seidenweich und glänzend. Der Querschnitt ist kreisrund. Infolgedessen fehlen die schraubenförmigen Windungen

---

[1] Diese Zahlen gelten, wenn das Wasser mit feuchter Luft in Berührung ist. Im luftleeren Raum, wo das Wasser nur mit seinem eigenen Dampf zusammentrifft, ist die Steighöhe um 0,1 *mm* kleiner.

der Baumwollfaser, was das Verspinnen erschwert. Die Faser hat ein großes Lumen; die darin eingeschlossene Luft verhindert das Netzen.

Chemisches Verhalten. Die Faser ist verholzt; der Cellulosegehalt beträgt nur etwa 64%. Der natürliche Farbstoff läßt sich schwer bleichen. Zum Unterschied von Baumwolle färbt sich Kapok mit Zinkchloridjod nur gelb statt blau. Fuchsinlösung färbt dagegen rot (*Färb. Ztg.* **1914**, 185). Eine oberflächliche Wachsschicht erschwert das Netzen der Faser noch weiter.

Verwendung. Wegen der geringen Netzfähigkeit ist Kapok ein ausgezeichneter Spinnstoff für Rettungsgürtel, Schwimmwesten, Flieger-, Autofahrer- und Bergarbeiteranzüge. Auch Plüsch wird daraus gewebt. Ferner werden künstliche Blumen daraus hergestellt.

Wirtschaftliches. Java führte 1924 248 969 Pikul zu 60,5 *kg* = 15 063 *t* Kapok (und 14 360 *t* Pitten [Kerne]) aus. Die Ausfuhr aus ganz Niederländisch-Indien betrug

1900	1905	1910	1915	1920	1925
3454	6311	8800	11 444	12 666	17 561 *t*

1 *kg* Kapok kostete 1925 3 M. Hauptabnehmer waren außer Holland die Vereinigten Staaten und Australien, ferner England und Singapore. Deutschland führte ein 1913: 3340, 1920: 33 und 1925: 31 *t*.

Deutsch-Ostafrika lieferte 1913: 45, 1923: 1,5 *t* und 1925: 14 *kg*!

Literatur: O. CANTZLER, Anbauvorschriften und Aufbereitungsweise des Kapoks. Berlin, Ostlandverlag 1918. — O. HERZOG, Technologie der Textilfasern. V. Bd. 2. Tl. S. 183—187. Berlin 1927. Dort sind auch die zugehörigen Literaturstellen der Fachzeitschriften verzeichnet. *E. Ristenpart.*

Kardinal R (*I. G.*) ist ein eingestelltes Fuchsin in Pulver. *Ristenpart.*

Karlsbader Salz, Sal Carolinum. Der Karlsbader Mühlbrunnen wird gekocht, wobei sich ein Niederschlag abtrennt, bestehend aus Kieselsäure und den Carbonaten von Eisen, Magnesium, Mangan und Calcium. Das Filtrat wird nach Konzentration mit Kohlensäure der Quelle gesättigt, unter Rückbildung der beim Kochen zersetzten Bicarbonate von Natrium und Lithium. Das entstehende Salzgemisch hat folgende Zusammensetzung:

Lithiumcarbonat . .	0,39%	Natriumsulfat . . .	42,03%	Natriumborat . . .	0,07%
Natriumcarbonat . .	35,95%	Natriumchlorid . . .	18,16%	Kieselsäureanhydrid .	0,03%
Kaliumsulfat	3,25%	Natriumfluorid . . .	0,09%	Eisenoxyd	0,01%

Künstliches Karlsbader Salz des *D. A. B.* enthält 44 Tl. Natriumsulfat, 2 Tl. Kaliumsulfat 18 Tl. Natriumchlorid und 36 Tl. Natriumbicarbonat.

Mineral-Tabletten *Schering*, zur Herstellung von künstlichem Karlsbader. Tabletten A und B enthalten zusammen die wesentlichsten Salze und in gleicher Menge wie im natürlichen Karlsbader Mühlbrunnen. A enthält die carbonathaltigen, B die sauren Bestandteile. Bei getrennter Auflösung und Zusammengießen zu 200 cm^3 Wasser entsteht freie Kohlensäure, *pH* und Geschmack wie im natürlichen Sprudelwasser. *Dohrn.*

Kartoffeltrocknung bezweckt die Überführung der leicht verderblichen Rohkartoffel in eine haltbare Dauerware (Trockenkartoffel). Diese Umwandlung geschieht durch Entfernung des größten Teiles des in der Kartoffel enthaltenen Wassers in besonderen Trockenapparaten. Die Entziehung des Wassers geschieht entweder durch Heizgase oder durch Dampf. Bei Verwendung von Heizgasen werden Trommelapparate, Hordenapparate oder gewöhnliche Darren benutzt; bei Verwendung von Dampf dagegen benutzt man Walzenapparate. Diese letzteren liefern Kartoffelflocken, die Trommelapparate Kartoffelschnitzel, die Hordenapparate Dörrkartoffeln und Kartoffelscheiben. Die Konstruktion sowie die Wirkungsweise der verschiedenen Systeme ist unter Trockenapparate (s. d.) beschrieben. Hier soll nur kurz der Arbeitsgang geschildert werden.

Zur Herstellung von Flocken werden die Kartoffeln sauber gewaschen, bei höchstens 0,5 *Atm.* gedämpft und auf die Walzentrockner gebracht. Hier werden sie auf indirektem Wege durch Vermittlung der Walzenheizfläche getrocknet und die Flocken durch Messer abgeschabt. Die Kartoffelflocken haben eine blättrige Form und sind 0,1—0,2 *mm* dick. Die Schnitzel werden direkt aus gewaschenen Kartoffeln hergestellt, indem diese auf besonderen Maschinen in etwa 10 *mm* lange, 2 *mm* dünne, flache oder runde Stäbchen zerlegt werden, die ohne vorhergehende Dämpfung in Trommeltrocknern durch heiße Feuergase getrocknet werden. Die Dörrkartoffeln werden ähnlich

wie die Kartoffelschnitzel, jedoch unter Verwendung von erwärmter Luft hergestellt. Um eine weiße Ware zu erhalten, werden die geschalten und geschnitzelten Rohkartoffeln vor dem Dorren mit heißem Wasser gewaschen.

Kartoffelmehl und Flockengrieß erhält man durch Mahlen der Kartoffelflocken und darauffolgende Entfernung der Schalen durch Sichten. Im Kartoffelgrieß und in den Kartoffelschnitzeln dagegen ist die Schale noch enthalten.

Über die Zusammensetzung der Trockenkartoffel s. Bd. I, 658 Zur Hauptsache dient sie aber als Kraftfutter anstatt Kornerfutter fur Schweine, Schafe, Milchvieh, Pferde und Geflugel.

Literatur P RUTERS, Jahrbuch für Kartoffeltrocknung. Berlin. – Zeitschriften: Die Trocknungsindustrie. Berlin; Trocknung und Verwertung Neustadt a. H. *Ullmann.*

Kasarakofferfarbstoffe (*I. G.*) sind schnell trocknende, gutdeckende und festhaftende Lackfarbstoffe zum Überstreichen von Kofferpappe und Vulkanfiber u. dgl.

Zur Erhöhung des Glanzes dienen Kasarakofferglanz FN, N und 2 N. Verdünnt werden kann mit Kasaralosung II oder einem hochsiedenden Losungsmittel fur Cellulosenitrat wie Butylacetat oder Anon. *Ristenpart.*

Kaschmirfarbstoffe (*I. G.*) sind gut gleichfärbende saure Wollfarbstoffe, zum Teil Gemische, deren Konstitution nicht bekannt wurde.

Im Handel sind Kaschmirblau TG extra, 1905, gut lichtecht, mit Rongalit ätzbar, Baumwolleffekte weiß lassend, und Kaschmirschwarz 3 BN, 1905, und TN, gut licht-, schwefel- und dekaturecht.

Katadyn ist nach G. A. KRAUSE hergestelltes, auf Trägern (RASCHIG-Ringen) niedergeschlagenes Silber, das zur Sterilisation von Wasser dienen soll (*Ztschr. angew. Chem.* **1929**, 559, 625; *Chem. Ztg.* **1929**, 285). *Ullmann.*

Katalyse ist nach W. OSTWALD[1] die Veränderung chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Anwesenheit von Stoffen, die in den Endprodukten der Reaktion nicht erscheinen. Oder sie ist, etwas weiter definiert: die Geschwindigkeitsänderung oder die Auslösung und Lenkung von thermodynamisch möglichen Reaktionen durch die Anwesenheit von Stoffen, welche dabei selbst chemisch nicht oder im Vergleich mit den Mengen der bei der Reaktion umgesetzten Stoffe nur unwesentlich verändert werden.

Wort und Begriff sind von J. J. BERZELIUS[2] im Jahre 1835 geschaffen, während die vorstehende erweiterte Begriffsbestimmung sich dem Sinne nach eng an die von A. MITTASCH[3] 1925 gemachten Ausführungen anschließt. Der Einfluß des in den Endprodukten der Reaktion nicht erscheinenden Stoffes auf die chemische Umsetzung wird als katalytisch, der Stoff selbst als Katalysator bezeichnet. Sofern sich eine Gasreaktion in Anwesenheit eines festen Katalysators abspielt, ist es zulässig und gebräuchlich, von einem Kontakte zu sprechen, wobei Wort- und Begriffsbildung auf E. MITSCHERLICHS[4] „Kontakterscheinungen" zurückzuführen sind. Vorzugsweise werden Katalysatoren im heterogenen System, welche bei technischen Verfahren Anwendung finden, Kontakte genannt (vgl. „Kontakt-Schwefelsäureverfahren").

Eine besondere Kategorie von Katalysatoren stellen die dem lebenden Organismus entstammenden Enzyme oder Fermente (Bd. V, 154) dar. Sie sind zu definieren[5]: „als bestimmte stoffliche Katalysatoren der organischen Natur mit spezifischem Reaktionsvermögen, gebildet zwar von der lebenden Zelle, aber in ihrer Wirkung unabhängig von deren Gegenwart".

---

[1] *Ztschr. physikal. Chem.* **2**, 139 [1888]; **15**, 706 [1894]; **19**, 160 [1896]; **29**, 190 [1899]; „Uber Katalyse", Vortrag, gehalten 1901 in der Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Arzte zu Hamburg. „Über Katalyse", Nobelpreisvortrag vom 12 November 1909, 2. Aufl Leipzig 1911; Grundriß der allgemeinen Chemie, 6 Aufl. Leipzig 1920, S. 327 – [2] BERZELIUS, Jahresbericht **15**, 237–245 [1834/36]. Seine Definition lautet: „... Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, daß Korper durch ihre bloße Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermogen, sodaß zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solchen anderen Verhaltnissen ordnen, durch welche eine großere elektrochemische Neutralisierung hervorgebracht wird." – – [3] A. MITTASCH, *B.* **59**, 13 [1926]. – [4] Abdruck in *Poggendorf Ann.* **31**, 273 [1834] aus der 1833 erschienenen 2. Aufl. von MITSCHERLICHS Lehrbuch. – [5] E. WALDSCHMIDT-LEITZ, „Die Enzyme", 1. Aufl., S. 3. Braunschweig 1926.

Beispiele: Um einen vorläufigen, flüchtigen Überblick darüber zu geben, wie verschieden die Anwendungsgebiete der Katalyse sind, seien im folgenden einige Beispiele angeführt: Der sog. „Bleikammerprozeß", bei welchem mit Hilfe einer geringen Menge von Salpetersäure bzw. von Stickoxyden ein Vielfaches an Schwefeldioxyd mit Luftsauerstoff und Wasser in Schwefelsäure übergeht (CLÉMENT und DÉSORMES 1806)[1]; die Zersetzung beliebig großer Mengen Wasserstoffsuperoxyd an einer kleinen Menge Platin (THÉNARD 1819); die Überführung ansehnlicher Mengen Alkohol in Äthyläther und Wasser mit verhältnismäßig wenig Schwefelsäure in der Hitze (MITSCHERLICH 1833). Oder die Veresterung organischer Säuren mit 1—3% gasförmigen Chlorwasserstoffes als Katalysator[2]; der reaktionsbeschleunigende Einfluß von Wasserstoffionen auf die Rohrzuckerinversion (WILHELMY 1850); die Oxydation von Methylalkohol an einer Kupferspirale[3] bei etwa 200° mit Luft in bestimmter Konzentration. Oder aus der analytischen Praxis: die Bestimmung des Eisens nach MARGUERITTE, wobei Manganosalz zur günstigen Reaktionslenkung zugegeben wird[4]. Spuren von Bromwasserstoff, Bromiden oder Halogenionen[5] überhaupt genügen, um einen optisch aktiven Körper wie Brombernsteinsäureester[6] zu racemisieren; auch die vermeintliche Autoxydation von Benzaldehyd an der Luft beruht auf Schwermetallspurenkatalyse[7]; nicht zuletzt spielen spurenhaft vorhandene, Eisen enthaltende Fermente bei biologischen Oxydationen eine bedeutende Rolle[8]. Schließlich sei als heterogene, auch im technischen Maßstabe durchführbare Katalyse die Hydrierung von Kohlenoxyd zu Methan[9] genannt.

Die an der Spitze dieses Beitrages stehende erweiterte Definition will als Hauptmerkmal nicht nur die Änderung von Reaktionsgeschwindigkeiten hervorheben, sondern sucht auch dem reaktionslenkenden Charakter der Katalysatoren von vornherein Rechnung zu tragen. Zur Veranschaulichung der typischen Merkmale dieser katalytischen Wirkung diene nachstehendes Beispiel: Dämpfe von wasserfreiem Äthylalkohol, bei 660—700°[10] durch ein Glasrohr geschickt, werden selbst bei diesen hohen Temperaturen kaum zersetzt[11]. Dagegen ist die Spaltung von Alkohol in Äthylen und Wasser schon unterhalb 350° fast vollständig, wenn man die Äthylalkoholdämpfe über Tonerde leitet[12]. Schickt man dieselben Dämpfe aber über ein Metall, z. B. reduziertes Kupfer, so bildet sich unter Abspaltung von gasförmigem Wasserstoff bei 250—300° Acetaldehyd. Das kondensierte Produkt enthält neben etwa 45% unverändertem Alkohol und etwa 5% höheren Kondensationsprodukten etwa 50% Acetaldehyd[13]. Als generelle Merkmale einer Katalyse entnehmen wir dem Beispiel folgendes: 1. Ohne die Anwesenheit des Katalysators (Tonerde bzw. reduziertes Kupfer) tritt der Alkohol bei der gewählten Temperatur unzersetzt aus der Versuchsapparatur aus. 2. Es können praktisch beliebige Mengen von Äthylalkohol an einer verhältnismäßig kleinen Menge Katalysator zersetzt werden, wobei der Katalysator im wesentlichen unverändert bleibt. 3. Die mit dem Katalysator erzielten Reaktionen lassen sich ohne ihn erst durch eine Temperatursteigerung um

---

[1] CLEMENT und DÉSORMES, *Ann. Chim.* 59, 329 [1806]. — [2] E. FISCHER und A. SPEIER, *B* 28, 3252 [1905]. Die Förderung der Esterbildung durch Sauren uberhaupt wurde von SCHEELE bereits 1792 erkannt; vgl. auch S. ARRHENIUS, Bihang 8, Afd I, 14, S 60 [1884], zitiert *B.* 63, 5, 6 [1930]; *Ztschr physikal. Chem.* 4, 226 [1889]. — [3] O. LOEW, *Journ. prakt. Chem.* 33, 321 [1886]. — [4] F. P. TREADWELL, Analytische Chemie, 2. Bd., 9. Aufl., S. 521 ff. [1921]; W. MANCHOT, *A.* 325, 105 [1902]. — [5] BR. HOLMBERG, *Journ. prakt. Chem.* [2] 88, 576 [1913] — [6] R. KUHN und TH. WAGNER-JAUREGG, *Naturwiss.* 17, 103 [1929], sowie TH. WAGNER-JAUREGG, *Monatsh. Chem.* 53/54, 791 [1929]. — [7] R. KUHN und K. MEYER, *Naturwiss.* 16, 1028 [1928]. — [8] O. WARBURG, „Über die katalytischen Wirkungen der lebendigen Substanz". Berlin 1928 — [9] P. SABATIER, „Die Katalyse in der organischen Chemie", 2. Aufl., 1927, übersetzt von B. FINKELSTEIN mit einem Anhang von H. HÄUBER, Leipzig. Dieses noch öfters zu zitierende Buch wird künftig kurz mit „SABATIER" bezeichnet; hier: SABATIER 114, 352, 353 und 411. — [10] Nach BERTHELOT und JUNGFLEISCH, Traité élém. de Chim. Org. I, 2. Aufl., S. 256. Paris 1866, Zersetzung schon bei 500° — [11] W. N. IPATIEW, *B.* 34, 596 [1901]. — [12] SABATIER 212 sowie W. N. IPATIEW, „Aluminiumoxyd als Katalysator in der organischen Chemie", 1. Aufl., S. 4 [1929]; übersetzt von C. FREITAG, Leipzig — [13] SABATIER 193.

mehrere 100° erzwingen, ein Maßstab für die außerordentlich beschleunigende Wirkung des Katalysators. 4. Der Alkoholzerfall verläuft völlig anders an Tonerde als an metallischem Kupfer, ein Beweis, daß der Katalysator in einer später zu erörternden Weise chemisch an der Reaktion Teil hat und sie so spezifisch zu lenken vermag.

Geschichtliches. Hier ist zu bemerken, daß sich die Menschheit schon seit den frühesten Zeiten, z. B. bei der alkoholischen Gärung ihrer Getränke, beim Beizen der Tierfelle u. s. w. mit Hilfe von Fermenten (s. d.), der Katalyse unbewußt bedient hat. Auch die 4 „holländischen Chemiker“[1] DEIMAN[2], VAN TROOSTWYK, LAUWRENBURGH und BONDT haben, ohne es zu wissen, einen katalytischen Vorgang verwirklicht, als sie Ende des 17. Jahrhunderts Alkoholdämpfe durch Tonpfeifen schickten und Äthylen erhielten. Die nachfolgende Zeittafel zeigt, daß entsprechend dem Fortschritt der chemischen Forschung erst vom Ende des 18. Jahrhunderts ab die bewußte Beschäftigung mit katalytischen Einzelfallen einsetzt und daß man sich erst allmählich mit der Katalyse als einem wissenschaftlichen Problem auseinanderzusetzen begann.

Katalyse und Technik. Die wissenschaftliche Beschäftigung mit katalytischen Prozessen hatte die Erkenntnis ihrer ganz allgemeinen Verbreitung und ihre Handhabung derart gefördert, daß etwa von den Achtzigerjahren des vorigen Jahrhunderts an die chemische Industrie von ihr stark beeinflußt zu werden begann. Die damit einsetzende, durch Begründung verschiedener großtechnischer Verfahren gekennzeichnete Entwicklung hat für Wirtschaft und Technik eine Bedeutung gewonnen, die kaum überschätzt werden kann. Gewissermaßen als Vorboten einer praktischen Anwendung der Katalyse können das Bleikammerverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure und die DÖBEREINERsche Zündmaschine[3] gelten.

Die Meilensteine der weiteren Entwicklung: das Schwefelsäurekontaktverfahren[4], die Fetthärtung, die Synthese von Ammoniak unter Druck, die Ammoniakoxydation und die Methanolsynthese sind in die nachfolgende tabellarische Zusammenstellung (S. 440) von technischen katalytischen Verfahren mit aufgenommen, obgleich sie in dieser Enzyklopädie gesondert behandelt sind. Die Zusammenstellung kann und will angesichts der Vielfältigkeit katalytischer Verfahren, der umfangreichen wissenschaftlichen Literatur und der zahllosen Patente keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben, enthält aber doch wohl die wichtigsten in der Praxis ausgeführten Katalysen.

Katalysator. Eine Methode zur theoretisch deduktiven Auffindung der bestgeeigneten Katalysatoren besteht noch nicht und wird auch allem Anschein nach noch lange auf sich warten lassen. Die S. 440—454 angeführten Verfahren sind demgemäß im wesentlichen auf rein empirischem Wege entwickelt worden. Dessenungeachtet lassen sich auf Grund zufällig[5] oder durch Empirie (zahllose Reihenversuche für eine Reaktion) gewonnener Erfahrungen Regeln aufstellen, nach denen bestimmten Reaktionstypen, wie z. B. der Oxydation, der Hydrierung u. s. w., bestimmte Katalysatorgruppen[6] zuzuordnen sind.

---

[1] Krells Chem. Ann. [2] 1795, 312 und 438 ff. — [2] DEIMAN war praktischer Arzt. — [3] J. W. DÖBEREINER, Gilb. Ann. 74, 269 [1823]; A. FYFE, GARDEN und ADIE, *Poggendorf Ann.* 2, 329 [1824]. — [4] „Hier wurden zum ersten Male für die Lösung eines wichtigen und schwierigen katalytischen Problems alle Kräfte und Hilfsmittel wissenschaftlicher und technischer (insbesondere auch apparativer) Art zusammengefaßt“ (aus einem nicht veröffentlichten Vortrag von A. MITTASCH). Wenn in den anschließenden Jahrzehnten die damalige *BASF* in ganz besonderem Maße Pflegestätte für im großtechnischen Maßstab durchgeführte heterogene Katalysen wurde, so ist diese Tradition durch das Schwefelsäureverfahren begründet worden. Vgl. H. BRUNCK, *B.* 33, Anlage V, S. LXXX [1900], R. KNIETSCH, *B.* 34, 4069 [1901]; A. BERNTHSEN, *Ztschr. angew. Chem.* 26, 10 [1913]; C. BOSCH, *Ztschr. Elektrochem.* 24, 361 [1918]; *Naturwiss* 8, 867 [1920]; A. MITTASCH und W. FRANKENBURGER, *Ztschr. Elektrochem.* 35, 922 [1929]; C. KRAUCH, *Stahl und Eisen* 47, 1118 [1927]; *Petroleum* 23. 1213, 1240 [1927]; Proceed. 2. Internat. Conf. bitum. Coal 1928 I, S. 32 ff.; *Petroleum* 25, 699 [1929]); — [5] Entdeckung der antioxygenen Wirkung phenolischer Körper zur Stabilisierung von Acrolein am 21. Oktober 1917 durch CH. MOUREU. Vgl. Chem. Review 3, 120 [1927] sowie CH. MOUREU und A. LEPAPE, *Compt. rend. Acad. Sciences* 169, 705 [1919]. — [6] Diese Einteilung in Gruppen von Katalysatoren und Reaktionen geht auf SABATIER (l. c.) zurück.

Zeittafel zur Entwicklung der katalytischen Forschung[1].

1781	PARMENTIER	Verzuckerung von Stärke durch Säuren (1811 KIRCHHOFF)
1792	SCHEELE	Veresterung und Verseifung mittels Säuren bzw. Alkalien
1795	DEIMAN	Bildung von Äthylen aus Alkohol durch Destillieren mit Schwefelsäure oder durch Überleiten von Alkoholdampf über glühenden Ton.
1797	DE FOURCROY und VAUQUELIN	Bildung von Äther aus Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (1833 MITSCHERLICH).
1799	ROUPPE und VAN NOORDEN	Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff mittels entgaster Holzkohle bei Zimmertemperatur.
1806	DÉSORMES und CLÉMENT	Stickoxyde als Vermittler der Oxydation von schwefliger Säure durch Luft.
1813	THÉNARD	Zersetzung des Ammoniaks an Eisen und anderen Metallen (1829 DESPRETZ).
1816	HUMPHREY DAVY	Oxydation von Methan und anderen brennbaren Gasen und Dämpfen an erwärmtem Platin.
1819	THÉNARD	Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Platin und andere Stoffe.
1821	DOBEREINER	Oxydation von Alkohol zu Essigsäure an Platinmohr bei gewöhnlicher Temperatur.
1823	DOBEREINER	Entzündung von Knallgas durch Platinschwamm.
1823	DULONG und THÉNARD	Beeinflussung der Knallgasvereinigung und anderer Gasreaktionen durch Metalle und andere Stoffe.
1823	TURNER	Einfluß von Fremdgasen auf die Knallgasvereinigung mittels Platins (1825 WILLIAM HENRY).
1831	BOTTGER	Vernichtung der Zündkraft des Platins durch Ammoniak.
1833	MITSCHERLICH	Name „Kontakt"-Reaktionen.
1834	FARADAY	Einfluß der Reinheit der Platinoberfläche auf die Wirksamkeit. Adsorptionstheorie der Katalyse.
1835	BERZELIUS	Name und Definition der Katalyse.
1839	DE LA RIVE	Erklärung der Knallgaskatalyse an Metallen durch abwechselnde Oxydation und Reduktion.
1839	LIEBIG	Hypothese zur Erklarung des katalytischen Zerfalles.
1840	KUHLMANN	Erklärung der Atherbildung in Gegenwart von Chloriden u. dgl. durch Anlagerungs- und Zwischenverbindungen.
1842	MERCER	Erklärung der Katalyse durch schwache Affinitätsäußerungen des Katalysators (1847 PLAYFAIR).
1844	DOBEREINER	Erhöhung der Wirksamkeit von Platin durch Alkali.
1850	WILHELMY	Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Sauren aut Zucker.
1857	SCHONBEIN	Erklärung von Zerfalls- und Oxydationskatalysen durch Modifikationsänderung des Sauerstoffs durch den Katalysator
1866	GRAHAM	Hydrierung organischer Verbindungen in Gegenwart von Palladiummohr.
1868	SCHONBEIN	Beziehungen zwischen katalytischen und biologischen Vorgängen.
1884	TRAUBE	Wasserstoffsuperoxyd gibt auch in saurer Lösung die Jodstärkereaktion, wenn Ferro-Ion durch Cupri Ion „aktiviert" wird.
1885	HORSTMANN	Erklärung der Katalyse durch Annahme von Zwischenverbindungen. Beispiele für Autokatalyse[2].
1888	OSTWALD	nimmt den Begriff der Katalyse neu auf und definiert ihn als erster theoretisch und experimentell durch die Reaktionsgeschwindigkeit hinreichend scharf.
Um 1900	Weiterhin Arbeiten von NERNST, HABER, BREDIG, BODENSTEIN, SABATIER, IPATIEW, PAAL, WILLSTATTER, ZELINSKY, ABEL, SKRABAL u. a.	
Nach 1910	Weiterentwicklung der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit und der Katalyse (TRAUTZ, HERZFELD, POLANYI, LEWIS, LANGMUIR, TAYLOR, MOUREU, CHRISTIANSEN, BORN, FRANCK, HINSHELWOOD, SEMENOFF, SCHWAB u. a.)	

[1] Das Material verdanken wir den Herren Dir. DR. A. MITTASCH und DR. E. THEIS. Technische Verfahren sind später (S. 440 ff.) zusammengestellt.
[2] A. HORSTMANN in GRAHAM-OTTOs Chemie, Bd. 1, II, S. 358 ff. Braunschweig 1885.

Technische Anwendungen der Katalyse.

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Bruttoformel $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ s. Schwefelsäure	Stickoxyde		

G. LUNGE, Handb. d. Schwefelsäurefabrikation. Braunschweig 1916, sowie F. RASCHIG, *Ztschr. angew. Chem.* **17**, 1777 [1904]. — G. LUNGE, *Ztschr. angew. Chem.* **18**, 60 [1905]. — M. BODENSTEIN, *Ztschr. angew. Chem.* **31**, 145 [1918]; *Ztschr. Elektrochem* **24**, 183 [1918]. — J. P. HILDITCH Catalytic processes in applied Chemistry, London 1929, S. 149 und S. 159.

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$2 SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 SO_3$ s. auch Schwefelsäure	*Pt*	*E. P.* 6096 [1831]	P. PHILLIPS
	Pt auf Asbest	„ „ 590 [1852]	W. PETRIE
	Pt auf Trägern	*D. R. P.* 4566 [1878]	CL. WINKLER
	Pt auf festen Salzen	„ „ „ 102 244 [1898]	W. GRILLO und M. SCHROEDER
	1. CuO bzw. Fe_2O_3[1] bzw. Cr_2O_3		
	2. $CuO + Cr_2O_3$[1]	—	—
	Fe_2O_3	*E. P.* 731 und 783 [1853]	ROBB
	Fe_2O_3-haltige Kontakte	*D. R. P.* 107 995 [1898]	VEREIN CHEM. FABRIKEN MANNHEIM
	Fe_2O_3 und *Pt* kombiniert	„ „ „ 136 134 [1899]	„
	Kiesabbrand	„ „ „ 154 084 [1902]	„
	Fe_2O_3, CuO, Cr_2O_3 oder deren Gemenge als Träger für *Pt*	„ „ „ 140 353 [1901]	*BASF*
	aktiviertes V_2O_5	„ „ „ 291 792 [1913]	„
		Schw. P. 71326 [1913]	„
	V_2O_5	*D. R. P.* 128 616 [1900]	E. DE HAEN
	$FeSO_4$ auf Pyritabbränden	„ „ „ 139 554 [1902]	*M. L. B.*
	Sulfate der seltenen Erden	„ „ „ 142 144 [1902]	V. HOLBLING und G. DITZ
	$AgVO_3$	„ „ „ 280 960 [1912]	*Bayer*
	Cr_2O_3 + Oxydzuschlage	*A. P.* 1 204 141 [1916]	M. C. ELLIS

[1] WÖHLER und MAHLA, *A.* **81**, 255 [1852] — DOBEREINER. *A.* **2**, 343 [1832]. — MAGNUS, *Poggendorf Ann.* **24**, 610 [1832]. — CL. WINKLER, *Dinglers polytechn. Journ.* **218**, 128 [1875]. — R KNIETSCH, *B.* **34**, 4069 [1901]. — J. BRODE, *Ztschr. angew. Chem.* **15**, 1081 [1902]. — G. LUNGE, ebenda **15**, 149 [1902]. — E. BERL, *Ztschr. anorgan. Chem.* **44**, 267 [1905]. — G. BODLÄNDER und KOPPEN, *Ztschr. Elektrochem.* **9**, 787 [1903]. — WINTELER, *Ztschr angew. Chem.* **18**, 1513 [1905]. — M. BODENSTEIN und FINK, *Ztschr. physikal. Chem.* **60**, 1 [1907]. — M. BODENSTEIN, ebenda *B.* **2**, 345 [1929]. — F. HABER, Thermodynamics of Technical Gasreactions, 1908, S. 19. — L. und P. WOHLER und PLUDDEMANN, *Ztschr. physikal. Chem.* **62**, 64 [1908]; *B.* **41**, 703 [1908]. — H. WIELAND, *B.* **45**, 685 [1912]. — H. S. TAYLOR, Can. Chem Met. **10**, 38 [1926]. — B. NEUMANN, *Ztschr. Elektrochem.* **34**, 734 [1928]; ebenda **35**, 42 [1929], ebenda **36**, 87 [1930]. — J. E. ADADUROW u. K. B. BORESKOW, *Journ. Chem. Ind.* **6**, 1525 [1929]. G. LUNGE, Handb. d. Schwefelsäurefabrikation, Bd. II, S. 1255 ff. Braunschweig 1916

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$	*Fe* + versch. Zusatze z. B. Al_2O_3 + Alkali u. s. w.	*D. R. P.* 249 447 [1910] mit *Zus. P.*	*BASF*

Ausführliche Literaturangaben s. Bd. **I**, 363 ff. und 371 ff.

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$CaC_2 + N_2 \rightleftharpoons CaCN_2 + C$	KOH, K_2CO_3, Kohle	*D R. P.* 88363 [1895]	A. FRANK und N. CARO
	Kohlenstoff	„ „ „ 108 971 [1898]	„
	$CaCl_2$	„ „ „ 163 320 [1901]	POLZENIUSS
	$CaCN_2$	„ „ „ 203 308 [1907]	CYANIDGESELLSCHAFT

Ausführliche Literaturangaben s. Bd. **III**, 1 ff.

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Bruttogleichung $NH_3+2O_2 \rightarrow HNO_3+H_2O$	*Pt*	*Schw. P.* 25881 [1902]	W. OSTWALD
		E. P. 8300 [1902]	„
		A. P. 858 904 [1902]	„
		F. P. 317 544 [1902]	„
am Katalysator $4NH_3+5O_2 \rightarrow 4NO+6H_2O$	MnO_2 bzw. $FeSO_4$ [1]	–	–
s. auch Salpetersäure	Manganate, Chromate u. s. w.	*E. P.* 491 [1871]	C.M.TESSIÉ DU MOTAY
	Fe(*Co, Ni* bzw. deren Oxyde) + Bi_2O_3	*D. R. P.* 283 824 [1914]	*BASF* (BOSCH, MITTASCH, BECK)
	$Co_2O_3+Bi_2O_3$ bzw. Al_2O_3 bzw. BeO [2]	–	–
	ThO_2 + Oxyde der seltenen Erden	„ „ „ 224 329 [1907]	FRANCK und CARO
	MnO_2+CaO [3]	–	–

[1] J. MILNER, *Philos Trans. Roy. Soc. London* 79, 300 [1789]. – VAUQUELIN, SEGUIN, SYLVESTRE, *Ann. Chim.* 6, 295 [1790]. – KUHLMANN, *Compt. rend. Acad. Sciences* 7, 1107 [1838]; derselbe, *A.* 29, 272 und 281 [1839]. – W. OSTWALD, *Chem.-Ztg.* 27, 457 [1903]; derselbe, *Berg-Hütten Rundsch.* 3, 71 [1906]. – MAXTED, *Journ. Soc. chem. Ind.* 36, 780 [1917]. – WENGER und URFER, *Ztschr. angew. Chem.* 31, 395 [1918]. – B. NEUMANN und ROSE, ebenda 33, 41 [1920]. – L. ANDRUSSOW, ebenda 39, 321 [1926]; 40, 166 [1927]; 41, 205 [1928]; *B.* 60, 2005 [1927]. – F. RASCHIG, *Ztschr. angew. Chem.* 40, 1183 [1927]; 41, 207 [1928]. – [2] W. W. SCOTT und W. v. LEECH, *Ind. engin. Chem.* 19, 170 [1927]. – [3] PIGGOT, *Journ. Amer. chem. Soc.* 43, 2034 [1921]. – G. KASSNER, *Ztschr. angew. Chem.* 37, 373 [1924]. – K. A. HOFMANN, *B.* 60, 1190 [1927]. – K. A. HOFMANN und J. KORPIUN, *B.* 62, 3000 [1929].

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$P_4+10H_2O \rightarrow 2P_2O_5+10H_2$	Fe_2O_3, Bauxit u. s. w.	*D. R. P.* 406 411 [1923]	F. G. LILJENROTH
s. auch Phosphorverbindungen		*A. P.* 1 594 372 [1923]	PHOSPHORUS HYDROGEN CO. (LILJENROTH)
	Cu u. andere Metalle bzw. deren Verbb.	*D. R. P.* 409 344 [1923]	F. G. LILJENROTH
		A. P. 1 605 960 [1923]	PHOSPHORUS HYDROGEN CO. (LILJENROTH)
	Kohle	*D. R. P.* 431 504 [1924]	*I. G.*

O. KAUSCH, Phosphor, Phosphorsäure und Phosphate. Berlin 1929. – H. WAGGAMAN, Phosphoric Acid, Phosphates and Phosphatic Fertilizers. New York 1927. – BRITZKE und PESTOFF, Die thermische Erzeugung von Phosphorsäure und hochprozentigen Phosphaten. Moskau 1929. (Russisch!) *Chem. Ztrlbl* 1929, II, 2235. – B. SCHÄTZEL, Umsetzung von Phosphor mit Wasserdampf zu Phosphorsäure und Wasserstoff u. s. w. Berlin 1929.

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Kohlenwasserstoffe $\rightarrow C+H_2$ bzw. $CH_4 \rightarrow C+2H_2$	Koks, *Fe, Co, Ni* auf Tonscherben	*D. R. P.* 226 609 [1909]	O. NAUSS
	Fe, Co, Ni, Cu auf *MgO*, Al_2O_3 u. s. w.	*Russ. P.* 24386 [1911]	*BASF*
		Ung. P. 58719 [1911]	„
	Geschmolzenes *Cu, Ag, Mg, Ni* u.s.w.	*A. P.* 1 418 385 [1920]	J. M. GERARD
	Ni, Cr, Cu u. s. w. in Pulverform	„ „ 1 497 751 [1923]	HOPKINSON
	Feuerfestes Gitterwerk	*E. P.* 271 483 [1927]	R. BATTIG
	Koks	„ „ 271 491 [1927]	„

BUNTE, *Journ. f. Gasbel.* 37, 81 [1894]. – F. HABER, *B.* 29, 2691 [1896]. – W. IPATIEW, *B.* 34, 596 [1901] u. s. w. – BONE und JERDAN, *Proceed. Chem. Soc.* 17, 164 [1901]. – BERTHELOT, *Compt. rend. Acad. Sciences* 140, 911 [1905]. – A. LIDOW und M. KUSNETZOW, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* 37, 940 [1905]; *Chem. Ztrlbl.* 1906, I, 329. – M. KUSNETZOW, *B.* 40, 2871 [1907]. – MEYER und ALTMAYER, *B* 40, 2134 [1907]. – BONE und COWARD, *Journ Chem. Soc.* 93, 1197 [1908]. – v. OECHELHÄUSER, *Journ. f. Gasbel.* 52, 883 [1909]; 53, 333, 693 [1910]. – SLATER, *Journ. Chem. Soc. London* 109, 160 [1916].

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
CH_4 (Kohlenwasserstoff) + + $2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$	Kalk	*A. P.* 229 338 [1879]	TESSIE DU MOTAY
CH_4 (Kohlenwasserstoff) + + $H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	*Ni* oder *Co* auf feuerfestem Material	*D. R. P.* 51572 [1889]	MOND und LANGER
	Ni (bzw. *Co*, *Pt*)-Drahtnetz	„ „ „ 229 406 [1909]	DIEFFENBACH und MOLDENHAUER
	Ni (*NiO*) auf *MgO*	„ „ „ 296 866 [1912]	*BASF*
	Fe/*Cr*-Legierungen	*A. P.* 1 425 579 [1920]	NITROGEN CORP.
	Verkokte Kohle ev. mit metallischen oder oxydischen Zuschlägen	*E. P.* 181 062 [1921]	CUMBERLAND COAL POWER
	$Ni + CeO_2$ (ThO_2 u.s.w.)	*A. P.* 1 713 325 [1927]	L'AZOTE INCORP.
	Fe, Co, Ni	*F. P.* 641 195 [1927]	E. URBAIN
	Fe(*Co*, *Ni*) + schwer		*I. G.*
	reduzierbare Oxyde	*E. P.* 267 535 [1927]	„
	Fe(*Co*, *Ni*) + *Cr* (*V*, Alkali)	*E. P* 288 662 [1926]	„

TESSIE DU MOTAY und MARECHAL, *Bull. Soc. chim. France* **9**, 334 [1868]. – VIAL, *Dinglers polytechn. Journ.* **192**, 384 [1869] – B. NEUMANN und K. JACOB, *Ztschr. Elektrochem.* **30**, 557 [1924]. – CHAKRAVARTY, *Ztschr. Elektrochem.* **34**, 22 [1928]. – PEASE und CHESEBRO, *Journ. Amer. chem. Soc* **50**, 1464 [1928]. – H. LIANDER, Trans. Farad. Soc **25**, 462 [1929]. – KUBOTA und YAMANAKA, Bull. Chem. Soc. Japan **4**, 211 [1929].

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	*Fe, Co, Ni* oder deren Oxyde	*D. R. P.* 403 049 [1922]	*BASF*
	Pt, Pd, Ag, Cu; *V*-[1] Oxyde	–	–

BONE und ANDREW, *Proceed. Chem. Soc.* **22**, 78 [1906]. – [1] J. R. CAMPBELL, *Journ. Soc chem. Ind.* **48**, T 93 [1929].

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Kohlenwasserstoff + $CO_2 \rightarrow CO + H_2$ bzw. $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$[1]	*Ni* (*NiO*) auf *MgO* $Ni + Al_2O_3$[1]	*D R. P.* 306 301 [1914]	*BASF*

[1] F. FISCHER und H. TROPSCH, *Brennstoff-Chem.* **9**, 39 [1928].

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ s. auch Wasserstoff	*Ni* oder *Co*	*E P.* 12608 [1888]	MOND und LANGER[2]
	Ni, Fe, Mn	*A. P.* 854 157 [1907]	ELLIS und ELDRED
	Fe, Co, Ni oder deren Oxyde bzw. Gemische	*D. R. P.* 292 615 [1912]	*BASF*
		E P. 26770 [1912]	„
		A. P. 1 113 096 [1912]	„
	wie oben mit Aktivatoren	*D. R P.* 279 582 [1913]	„
		A. P. 1 207 707 [1913]	
	Metallchromate u. s w.	*E P* 272 555 [1927]	*Du Pont* und W. A. LAZIER
	$Co_2O_3(Fe_2O_3) + Al_2O_3 + K_2O$[1]	–	–

LANG, *Ztschr. physikal. Chem.* **2**, 161 [1888] – RIDEAL, *Journ. Soc chem. Ind.* **40**, T 13 [1921] – A. MITTASCH, *B.* **59**, 13 [1926]. – [1] R. M. EVANS und W. B. NEWTON, *Journ. Ind. engin. Chem.* **18**, 513 [1926]. – A. v. SKOPNIK, *Chem-Ztg.* **50**, 473 [1926]. – W. DOMINIK, Przemysl Chemiczny **11**, 557 [1926]; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 2036. – CH ALLAROUSSE, Science et Ind. **11**, 163 [1927]. – L. NEUMANN und G. KÖHLER, *Ztschr. Elektrochem.* **34**, 218 [1928]. – [2] Vgl. auch *D. R. P* 51572 [1889].

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Kohlenoxyd und Wasserstoff:	*Ni*	*E. P* 12 461 [1902]	ELWORTHY
$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	„	„ „ 14 333 [1904]	„
$2CO + 4H_2 \rightleftharpoons 2CH_4 + O_2$	„	*D. R. P.* 161 666 [1902]	ELWORTHY und WILLIAMSON
(bei gewöhnlichem Druck)	„	*F. P.* 354 621 [1905]	P. SABATIER

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
ebenso $CO_2+4H_2 \rightleftharpoons CH_4+2H_2O$ (bei gewöhnlichem Druck)	*Ni, Co, Fe*	*F. P.* 355 900 [1905] u. s. w.	P. SABATIER
	„ „ „	*E. P.* 15 326 [1906]	„
	„ „ „	*D. R. P.* 217 157 [1908]	„
	Ni	*F. P.* 416 699 [1909]	VIGNON
	„	*D. R. P.* 364 978 [1920]	*M. L. B.*
	„	„ „ „ 365 232 [1919] u. s. w.	„ „ „
	„	*F. P.* 521 054 [1920]	„ „ „
	„	*E. P.* 186 900 [1923]	*M. L. B.* u. s. w.
	$Ni+Al_2O_3$ [1]	*D. R. P.* 366 791 [1921]	*BASF*
		„ „ „ 390 861 [1922]	„
		„ „ „ 396 115 [1923] u. s. w.	*BASF* u. s. w.
	Ni	*E. P.* 196 023 [1921]	HILDITCH und CROSFIELD
	Mo bzw. *W*	*D. R. P.* 362 462 [1921]	DEUTSCHE GLÜHFADENFABRIK

P. SABATIER und SENDERENS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **134**, 514 [1902]. – MAYER und HENSELING, *Journ. f. Gasbel.* 52, 169, 197 [1909]. – ERDMANN, ebenda **54**, 737 [1911]. – W. IPATIEW, *Journ. prakt. Chem.* 87, 479, 482 [1913]. – [1] S. MEDSFORTH *Journ. chem. Soc. London* **123**, 1452 [1923]. – [1] ARMSTRONG und HILDITCH, *Proceed. Roy. Soc. London* A **103**, 25, 586 [1923]. – B. NEUMANN und K. JACOB, *Ztschr. Elektrochem.* **30**, 557 [1924]. – F. FISCHER, H. TROPSCH und P. DILTHEY, *Brennstoff-Chem.* **6**, 265 [1925]. – E. AUDIBERT, ebenda **6**, 244 [1925].

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$\left.\begin{matrix}CO+H_2\\CO_2+H_2\end{matrix}\right\} \rightarrow$ Methanol, höhere Alkohole, verschiedene gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe u. s. w. (unter Druck)	Mit Alkalien aktivierte Metalle der 8. Gruppe, Oxyde des *Ce, Cr, Mn, Mo, Ti, Zn* oder Gemische u. s. w.	*D. R. P.* 293 787 [1913] „ „ „ 295 202 [1914]	*BASF* (MITTASCH und SCHNEIDER)
	Carbide der Eisenmetalle	„ „ „ 295 203 [1914]	*BASF*
	Ni, Ag, Cu, Fe	*F. P.* 540 543 [1921]	G. PATART
	Mit *Rb* oder *Cs* aktiviertes *Fe* [1]	*D. R. P.* 411 216 [1922]	F. FISCHER und G. TROPSCH
$\left.\begin{matrix}CO+H_2\\CO_2+H_2\end{matrix}\right\} \rightarrow$ Reines Methanol[2] (unter Druck)	Schwer reduzierbare Metalloxyde	*F. P.* 571 356 [1923] [3]	*BASF* (MITTASCH, PIER u. WINKLER)
	Aktiviertes Kupfer	„ „ 571 355 [1923] [3]	*BASF* (SCHMIDT und UFER)
	$CuO+Cr_2O_3$ (ZnO, MnO) u. s. w.	„ „ 580 905 [1923] [3]	*BASF*
	$2-10\,ZnO+1\,CrO_3$	*D. R. P.* 415 686 [1923]	*BASF*
	$ZnO+Cr_2O_3+Mn_2O_3$	„ „ „ 441 433 [1923]	„
	Fe-haltige Kontakte[4], besonders *Zn* — Cr_2O_3-Gemische	*F. P.* 593 942 [1924] *E. P.* 254 760 [1924]	„ „
	$ZnO+Cr_2O_3$ u. s. w.	*F. P.* 593 650 [1925]	G. PATART[5]

G. PATART, Bull. de la Soc. d'Encouragement pour l'Industrie National **124**, 141 [1925]; *Chem.-Ztg.* **49**, 564 [1925]. – J. LORMAND, *Journ. Ind. engin. Chem.* 17, 430 [1925]. – *BASF*, *Chemische Ind.* 48, 359 [1925]; *Chem.-Ztg.* **49**, 463 [1925]; *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 546 [1925]. – E. AUDIBERT und RAINEAU, *Brennstoff-Chem.* **10**, 14 [1929]. – Dieselben, *Journ. Ind. engin. Chem.* **20**, 1105 [1928]; **21**, 880 [1929]. – E. AUDIBERT, Proceed. 2. Int. Conf. bitum. Coal

[1] F. FISCHER nennt sein weitgehend kohlenwasserstofffreies Produkt „Synthol". – [2] Einhaltung der genauen Versuchsbedingungen ist sehr wesentlich. Die von der *I. G.* hergestellten Isobutylalkoholhaltigen Produkte haben den Namen „Isobutylol". – [3] Vgl. *Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 2147 ff. — [4] In diesen Massen ist das Eisen infolge Art und Menge der Zusätze in einer unschädlichen „maskierten" Form enthalten. Die Fernhaltung von freiem *Fe* (bzw. Eisencarbonyl) schützen die *F. P.* 571 285, 575 913 und 585 169, sämtliche von 1923 der *I. G.* – [5] Nach Veröffentlichung der *I. G.*-Patente sind von vielen anderen Seiten zahlreiche Anmeldungen auf diesem Gebiet eingereicht worden, die aber nur unwesentliche Modifikationen der *I. G.*-Verfahren darstellen.

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber

1928, II, 508 uud 536. – HUFFMANN und DODGE, *Journ. Ind. engin. Chem.* **21**, 1056 [1929]; **22**, 89 [1930]. – SMITH und HAWK, *Journ. physical Chem.* **32**, 415 [1928]. – SMITH und BRANTING, *Journ. Amer. chem. Soc.* **51**, 134 [1929]. – FROLICH und Mitarbeiter, ebenda **51**, 61, 187 [1929]; *Journ. Ind engin. Chem.* **21**, 109, 867, 1052 [1929]. – LEWIS und FROLICH, ebenda **20**, 285, 354 [1928]. – BROWN und GALLOWAY, *Brennstoff-Chem.* **10**, 291 [1929]. – R. TAYLOR und P. HEDLY, *Chem. Trade Journ.* **82**, 249 [1928]. – H. S. TAYLOR, und G. B. KISTIAKOWSKY, *Journ. Amer. chem. Soc.* **49**, 2468 [1927]. – MATIGNON, *Bull Soc chim. France* **37**, 285 [1925]. – CHRISTIANSEN, *Journ. chem. Soc. London* **128**, 413 [1926] – K. K. KELLEY, *Journ. Ind. engin. Chem.* **18**, 78 [1926] – A. ULLRICH, Metallbörse **18**, 1405, 1629, 1853, 2023, 2078 [1928]; **19**, 1181, 1283, 1294 [1929]. – E. BIRK und R. NITZSCHMANN, ebenda **19**, 1350, 1405, 1462, 1573, 1629, 1742, 1798, 1910 [1929]. – F. FISCHER und G. TROPSCH, *Brennstoff-Chem.* **4**, 276 [1923]; **5**, 201, 217 [1924] **8**, 165, 221, 226 [1927]; *Journ. Ind. engin. Chem* **17**, 574 [1925]. – *I G.*, *Ztschr. angew Chem.* **40**, 166 [1927]. – V. F. SMITH, *Journ. Ind. engin. Chem.* **19**, 801 [1927]. – NASH, *Chem. Trade Journ.* **81**, 205 [1927]. – KOBAYASHI, Journ. Soc. Chem. Japan 1929, 1. – Derselbe, Metallbörse **19**, 399 [1929]. – C. KRAUCH, *Stahl u. Eisen* **47**, 1118 [1927]. – Weitere wissenschaftliche und Patentliteratur s. Methanol.

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$CO + H_2 \rightarrow$ Kohlenwasserstoffe (bei gewöhnlichem Druck)	Ni[1]	–	–
	$Fe + Cu$; $Co + ZnO$ $Ce + Cr$	*E. P.* 255 818 [1926] *F. P.* 613 200 [1926] *D. P. a.* F. 59 419 [1928]	F. FISCHER und H. TROPSCH
	$ZnO + Cr_2O_3$	*E. P.* 247 178 [1925] *F. P.* 593 648 [1925]	G. PATART
	Fe (Co) aktiviert mit 0,4–0,6% Alkali	*E P.* 312 717 [1927] *F. P.* 660 133 (1927])	*I. G.* "

SCHERB, Dissertation. Zürich 1923. S. 8 u. 9. – F. FISCHER und H. TROPSCH, *B.* **56**, 2428 [1923]; **59**, 830, 923 [1926]; *Brennstoff-Chem.* **7**, 97 [1926]; **8**, 1, 165, 226 [1927]; **9**, 21 [1928]; **10**, 444 [1929]. – F. FISCHER, *Chem. Age* **15**, 610 [1926]. – BUYLLA und PERTIERRA, ebenda **23**, 2810 [1929]. – ERDELY und NASH, *Brennstoff-Chem.* **9**, 389 [1928]; *Journ. Soc chem. Ind.* **47**, 219 [1928].

[1] Neben gasförmigen höheren Kohlenwasserstoffen haupsächlich CH_4.

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$CO + H_2 \rightarrow$ olefinreiche Kohlenwasserstoffe (bei gewöhnlichem Druck)	Co_2O_3. CuO, MnO_2	*E. P.* 291 867 [1927]	NASH, BOWEN und ELVINS
	Mit Alkali (0,4–0,6%) aktiviertes Fe, geringe Mengen S	" " 322 284 [1928] *F. P.* 677 973 [1928]	*I. G.* "
$2\,CH_3{\cdot}OH \rightarrow (CH_3)_2O + H_2O$	Al_2O_3	*E. P.* 278 353 [1927] *F. P.* 641 580 [1927]	DELCO-LIGHT CO., U.S A. und F. R. BICHOWSKY

H. ADKINS und PH. D. PERKINS, *Journ. physical Chem.* **32**, 221 [1928]. E. BIRK u. R. NITZSCHMANN, Metallbörse **19**, 2807 [1929].

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$CH_3{\cdot}OH \rightleftharpoons COH_2 + H_2$	Pt[1]	–	–
$CH_3\,OH + {}^1/_2 O_2 \rightarrow COH_2 + H_2O$	Pt – Asbest	*D. R. P* 55 176 [1889]	*M L. B.* (A. TRILLAT)
	Cu	–	–
	Viele Metalle besonders Cu/Ag[2]	–	–
	Ag auf Asbest	" " " 228 697 [1903]	O. BLANK
	Ag/Pt	" " " 402 849 [1912]	HOLZVERKOHLUNG A. G.
	$ThO_2 + Cu$[3]	–	–

[1] A. W. HOFMANN, *A.* **145**, 357 [1868]. – [2] FOKIN, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **45**, 286 [1913] – [3] J. CH. GHOSH und J. B. BAKSI, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1946, ferner Formaldehyd, Bd. V, 419 ff.

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Crackprozesse: s. auch Bd IV, 522 ff. MC AFEE-Prozeß, sowie Bd. IV, 563, daselbst auch weitere Patente.	$AlCl_3$	*A. P.* 1 478 444 [1913]	GULF. REF. COMP. (MCDOFFIC & MCAFEE)
		D. R. P. 394 443 [1914]	GULF. REF. COMP.
	Metallchloride	*A. P.* 1 381 098 [1916]	GULF. REF. COMP. (ALEXANDER)

A. M. MC AFEE, *Chem. metallurg. Engin.* **36**, 422 [1929]; Ref. and. natural Gasol. Man. 8 [1929]. – M. NAPHTALI, „Leichte Kohlenwasserstofföle", Berlin 1928, 226 ff.

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
	Metallschmelzen z. B. *Sn*, *Bi*	*F P.* 399 722 [1908]	BARBET
		„ „ 539 715 [1921]	MELAMID
	dto.	*A P.* 1 602 310 [1923]	„
	dto.	*E P.* 221 559 [1923]	„
	dto.	*D. R. P.* 340 991	E. BLUMNER [1]
FREY und FABER, *Chem.-Ztg.* 46, 379 [1922]. — M. NAPHTALI, l. c. S. 284. — [1] G. TROPSCH, *Brennstoffchem.* 5, 100 [1924].			
	Schmelzen von Metallen, Legierungen oder bzw. und Salzen	*A. P.* 1 212 620 [1915]	FRASH
		„ „ 1 141 529 [1914]	DANCKWARDT
		„ „ 1 594 666 [1924]	„
	dto.	*D R. P.* 456 312 [1927]	JANSEN
	dto.	*E. P.* 278 235 [1927]	„
	dto.	*A. P.* 1 672 459 [1925]	„
	dto	„ „ 1 658 116 [1922]	CLANCY
	dto	„ „ 1 721 728 [1926]	„
M. NAPHTALI, l. c. S 222, 233 ff. und 482.			
GYRO-Prozeß	Fe_2O_3	*A. P.* 1 687 890 [1925]	GYRO PROZESS CORP. (A. S RAMAGE)
	F_2O_3	„ „ 1 708 247 [1925]	GYRO PROZESS CORP. (J B. WEAVER)
G. BANDTE, *Naturwiss.* **17**, 740 [1929], sowie Bd. IV, 562			
Paraffin in leichte Kohlenwasserstoffe	Aktive Kohle	HERBST, *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 194 [1926]	
Kohle [bzw. Teer, Erdöl] $+ H_2 \rightarrow$ (niedrig siedende) Kohlenwasserstoffe	*Mo* (oder Verbb.) ev mit oxydischen Zuschlagen	*E. P.* 247 583 [1925]	*I G.*
	dto	„ „ 272 830 [1925]	„
	dto.	„ „ 247 586 [1925]	„
Kohlehydrierung s. auch Kohleveredlung	dto	„ „ 272 833 [1925]	„
	dto.	„ „ 249 501 [1925]	„
	dto	„ „ 274 401 [1925]	„
	W (oder Verbb.) + Cr_2O_3	„ „ 251 264 [1925]	„
	Verbb. des Schwefels	„ „ 247 584 [1925]	„
	„ „ „	„ „ 272 831 [1925]	„
	Hydriertes Anthracen	*A. P.* 1 711 499 [1926]	M. HOFSÄSS
	„ „	*F. P.* 618 490 [1926]	SOC. INT. DES COMB LIQU.
F. BERGIUS, *Brennstoff-Chem.* **6**, 64 [1925]. — Derselbe, Can. Chem. Metallurgy **10**, 275 [1926]. — Derselbe, Proc. Int. Conf. bitum. Coal **1928**, II, 523. — C KRAUCH, *Stahl u. Eisen* **47**, 1118 [1927]. — Derselbe, *Petroleum* **23**, 1213, 1240 [1927]. — Derselbe, Proc. Int. Conf. bitum Coal **1928**, I, 32 — Derselbe, *Petroleum* **25**, 699 [1929]. — H. S TAYLOR, Proc. Int. Conf. bitum. Coal **1928**, I, 190. — M NAPHTALI, *Petroleum* **24**, 611 [1928]; *Ztschr. angew. Chem.* **43**, 57 [1930].			
Fetthärtung s. auch Bd V, 169	*Ni*	*D. R P* 141 029 [1902]	NORMANN
	„	„ „ „ 211 669 [1907]	ERDMANN
	„	„ „ „ 221 890 [1907]	BEDFORD
	Ni auf Kieselgur	*A. P.* 1 004 035 [1911]	E. C. KAYSER
	„ „ „	„ „ 1 008 474 [1911]	„
	Ni auf Holzkohle	„ „ 1 060 673 [1912] u. s. w.	C. ELLIS
	„ „ „	*E P.* 15668 [1914]	DEWAR
	Ni als fettsaures Salz	*D. R P.* 365 979 [1919]	NORDISKE FABRIKER DE KADT
	$Ni + Al_2O_3$	„ „ „ 307 580 [1913] und *Zus. P.*	*BASF*

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
	Ni + weitere Oxyde	*D. R. P.* 232 782 [1915]	*BASF*
	Ni in kompakter Form	*A. P.* 1 083 930 [1914]	HAGEMANN und BASKERVILLE
	dto.	*E. P* 162 376 [1920]	BOLTON
	dto.	*E. P.* 203 218 [1922] u. s. w.	LUSH und TECHN. RES. LTD.
	Pd auf Trägern	*D. R. P.* 236 488 [1910]	VER. CHEM WERKE (PAAL)
	" " "	" " " 252 320 [1911]	SCHLINK & CO. A. G.
	" " "	*E. P.* 5188 [1911]	PAAL

Von den Patenten sind nur einige wichtige angeführt, eine Zusammenstellung hat B. M. MARGOSCHES, *Seifensieder-Ztg.* 43, 951, gegeben. Die Edelmetall-Katalysatoren werden wegen ihres hohen Preises nicht benutzt, Co, Cu, Fe sind unwirksam. Ein Mischkatalysator aus Ni und Co ist wirksamer als Ni (B. KAHLENBERG und C. J. RITTER, *Journ. physical Chem.* 25, 89 [1921]; 28, 59 [1924]).

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Nitrobenzol + H_2 → Anilin	Ag bzw. Au bzw. Gemische beider	*D R. P.* 263 396 [1912]	*BASF*
	Pd[1]	" " " 298 193 [1913]	PAAL
	Ni	" " " 282 492 [1913]	*M. L. B.*
	Cu	" " " 282 568 [1913]	*BASF*
	"	" " " 328 339 [1914]	"
	Ag (bzw. Au, Fe, Zn u. s. w.) + Cr_2O_3 (bzw. MnO_2 u. s. w)	" " " 436 820 [1924]	"

[1] KOLBE und SAYTZEFF, *Journ. prakt Chem.* 4, 418 [1871]. — P. SABATIER und SENDERENS, *Compt rend. Acad. Sciences* 133, 321 [1901], 135, 226 [1902]. — PAAL und AMBERGER, *B.* 38, 1406 [1906]. — BROCHET, *Bull. Soc. chim France* [4] 15, 554 [1914]. — O. W. BROWN und L. O. HENKE, *Journ. physical Chem.* 26, 161 [1922]; 26, 272, 324 [1922]; 27, 52, 715, 739 [1923]. — Weitere wissenschaftliche Literatur, besonders SABATIER, S. 338 ff

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Naphthalin[1] + 2 H_2 → Tetralin	Ni + Cu	*D. R. P.* 299 012 [1916]	TETRALIN G. M. B. H.
Tetralin + 3 H_2 → Dekalin	dto.	" " " 299 013 [1916]	G. SCHROETER
s. auch Naphthalin	Ni[2]	" " " 300 052 [1915]	K. WIMMER
	"	" " " 324 861 [1915]	TETRALIN G. M. B. H.
	Fe	" " " 324 862 [1915] u. s. w.	"
	NiO + CuO (MnO u. s. w.)	*D. R. P.* 298 541 [1916]	*Agfa*
	dto.	" " " 301 275 [1917] u. s. w.	"
	Pd[3]	—	—
	Pt[4]	—	—

[1] G. SCHROETER *A.* 426, 1 [1922]. — [2] SABATIER und SENDERENS, *Compt rend. Acad. Sciences* 132, 1257 [1901] — LEROUX, ebenda 139, 672 [1904]. — [3] SKITA, *B* 45, 3312 [1912]. — [4] R. WILLSTÄTTER und Mitarbeiter, *B.* 45, 1471 [1912]; 46, 527 [1913]; 56, 1388 [1923]; 57, 638 [1924]. — ROWE, *Journ. Soc. chem Ind.* 39, T 341 [1920]. — SCHRAUTH, *Chem-Ztg.* 45, 565 [1921].

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Benzol → Cyclohexan	Ni	*D. R. P.* 305 104 [1916]	TETRALIN G. M. B. H.
Anthracen → Oktracen	"	" " " 352 719 [1920]	"
Phenanthren → Oktranthren	"	" " " 352 721 [1920]	G. SCHROETER

G. SCHROETER, *B.* 37, 1990 [1924].

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
2 $CH_3 \cdot CHO$ + 2 H_2 → $(C_2H_5)_2O$ + H_2O	Ni[1]	*D. R. P.* 317 589 [1918]	LONZA

Über die Wirtschaftlichkeit dieses und des nachfolgenden Verfahrens s. Bd. I, 716 u. 717.

[1] Unter völligem Ausschluß von O_2, da sonst Alkoholbildung bevorzugt wird.

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$CH_3 \cdot CHO + H_2 \rightarrow C_2H_5 \cdot OH$	Ni (CO u. s. w.) + 0,05[1]–0,3 Vol.-% O_2[1]	D. R. P. 327 241 [1918]	LONZA
		Schw. P. 74129 [1916]	„
	Cu	D. R. P. 350 048 [1921]	BASF
	„	E. P. 158 906 [1921]	„
SABATIER und SENDERENS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **137**, 301 [1903]; *Chem.-Ztg* **41**, 272, 352 [1917] – ARMSTRONG und HILDITCH, *Proceed Roy. Soc. London* **97**, A 259 [1920]. – SABATIER, 351			
Crotonaldehyd + $H_2 \rightarrow$ Butyraldehyd s. auch Bd. **II**, 718	Cu + Wasserglas	D. R. P. 362 537 [1921]	BASF
	Cu	„ „ 416 906 [1923]	„
	Ni in Gegenw v H_2O	E P 147 118 [1920]	N GRUNSTEIN
Crotonaldehyd + 2 $H_2 \rightarrow$ Butylalkohol s auch Bd. **II**, 710	Cu	D R. P. 407 837 [1922]	BASF
	Ni in Gegenw v H_2O	F. P. 518 240 [1920]	N. GRÜNSTEIN
VAN RISSGHEM, *Bull. Soc chim Belg.* **28**, 335 [1919]			
Benzoesäure oder Phthalsaure } + $H_2 \rightarrow$ Benzaldehyd	Fe + Ce (Co u. s. w)	E P. 267 925 [1927]	I. G.
	dto.	F. P 627 920 [1927]	„
Phenol + $H_2 \rightarrow$ Cyclohexanol	Ni	E. P. 16936 [1913]	BROCHET
	„	„ „ 22523 [1913]	„
	$Ni + Cu$	D. R. P. 299 012 [1916]	TETRALIN G. M. B H.
	dto.	„ „ „ 299 013 [1916]	G. SCHROETER
W. IPATIEW, *Journ. Russ phys-chem. Ges.* **46**, 470 [1914]. – ARMSTRONG und HILDITCH. *Proceed. Roy. Soc. London* **102** A 21 [1922] – SCHRAUTH, *Ztschr. angew. Chem.* **35**, 617 [1922]; **36**, 149 [1923]; *B.* **56**, 261, 1900, 2024 [1923] – Weitere Patente s. SABATIER, 333.			
Borneol / Isoborneol } $-H_2 \rightarrow$ Campher s. auch Bd. **III**, 74	Cu[2]	E. P. 17573 [1906]	GOLDSMITH
	H_2 abspalt. Metalle	D. R. P. 271 147 [1908]	*Schering*
	Ni + 0,14% Na_2O	„ „ „ 219 043 [1908]	„
	Ni + z B. 0,5–1% $NaNO_3$	„ „ „ 219 044 [1908]	„
	Cu + Alkalien (oder Erdalkalien	„ „ „ 271 157 [1909]	„
	Kohle (Fe-Gehalt der Kohle?)	–	–
WOOG, *Compt. rend. Acad Sciences* **145**, 124 [1907]			
Isopropylalkohol → Aceton u. a. Dehydrierungen[3]	ZnS (CdS)	E. P. 262 120 [1926]	I. G.
	Zn_3P_2 u s w	„ „ 263 877 [1927]	„
	dto.	A. P 1 684 634 [1926]	„
	$Cu + Zn$	„ „ 1 555 539 [1922]	ROSSLER & HASSLACHER CHEM. CO
	Ag	D. R. P. 422 729 [1923]	HOLZVERKOHLUNGS-IND. A. G.
SABATIER, S 188–204. – P. SABATIER und SENDERENS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **136**, 738, 921, 983 [1903]; *Ann. Chim.* [8] **4**, 332 [1905]			
$C_2H_5 \cdot OH \rightarrow CH_3 \cdot CHO$	Ru und seine Verbb	D. R P 275 518 [1913]	BASF
	V_2O_5, $UO_2 \cdot MoO_3$ u. s w.	A. P. 1 636 952 [1927]	BARRETT CO.

[1] Unterdruckt die Atherbildung und begunstigt die Alkoholbildung. – [2] Cu wird in zahlreichen Patenten fur die verschiedensten Dehydrierungen beansprucht; s z. B. Bd. **IV**, 646 u. 647. – [3] Zum Beispiel auch die Dehydrierung von Athylalkohol zu Acetaldehyd. Dieselbe Reaktion ist als Oxydationsvorgang nachstehend angefuhrt.

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Acetaldehyd → Essigsäure Bd. IV, 649	V_2O_5, Uranoxyde u. s w.	D. R. P. 261 589 [1911]	Griesheim (N. GRÜNSTEIN)
	Mn-Verbb. bes. Salze org. Säuren	„ „ „ 305 550 [1914]	Consortium
	Fe-Verbb. + Alkali-Salze org. Säuren	„ „ „ 296 282 [1914]	BASF
	Ni-Acetat	„ „ „ 294 724 [1919]	„
Butylalkohol → Butyraldehyd Bd. II, 718	Cu	E. P. 166 249 [1919]	D. A. LEGG u. M. A. ADAM
	„	A. P. 1 418 448 [1921]	„ „ „
	$Cu + H_2O$ Dampf	„ „ 1 576 544 [1924]	COMM. SOLVENTS CORP.
ST. F. GARRARD und CH. WEIZMANN, Journ. chem. Soc. London 117, 324 [1920].			
Butyraldehyd → Buttersäure Bd. II, 707	Mn-Butyrat auf Schamotte	E. P. 173 004 [1920]	D. A. LEGG u. M. A ADAM
		A. P. 1 418 448 [1921]	„ „ „
Alkohol (i. d. Dampfphase) → Essigsäure s. Bd. IV, 653	Steinkohle, Braunkohle, Torf	D. R P. 203 848 [1907]	DEMESTEDT u. HASSLER
	Ag-Kontakte	E. P. 290 523 [1927]	ST. GOLDSCHMIDT
	„ „	A. P. 1 666 447 [1928]	„
	„ „	E. P. 294 037 [1927]	HOLZVERKOHLUNGS-IND. A. G.
Acetylen → Essigsäure a) bei tiefer Temperatur	Hg-Verbb. u. Oxydationskatalysatoren in sauren Lösungen	D. R. P. 297 442 [1913]	Bayer
		„ „ „ 305 997 [1914]	Griesheim (N. GRUNSTEIN)
b) bei höherer Temperatur in der Gasphase s. auch Bd. IV, 653	MoO_3	Ö. P 88630 [1921]	Scheideanstalt
	Metalloxyde	E. P. 154 579 [1920]	A. WOHL
Kohlenwasserstoffe (in der Dampfphase) → Essigsäure s. auch Bd. IV, 653	Leichtmetalle	D. R. P. 346 520 [1917]	Bayer
	Cu, Bimsstein, Asbest	„ „ „ 109 015 [1899]	A. GLOCK
Paraffinoxydation a) in der flüssigen Phase	Bimsstein, Glaubersalz, Cu-Salze	D. R. P. 32705 [1884]	SCHAAL
	Alkalimetalle u. a.	„ „ „ 346 520 [1917]	Bayer
	Mn-Resinate	„ „ „ 406 866 [1919]	FLAMMER und KELBER
	$NiO + CuO + Mn$-Salze	E. P. 148 892 [1920]	DEUTSCHE ERDÖLGES.
	Zn-Stearat	„ „ 174 642 [1922]	WINTERITZ und TEICHNER
	Mn-Stearat	F. P. 578 283 [1924]	VAN LIER
	Kolloidale Katalysatoren	E. P. 263 201 [1925]	CASPARI
	Org. Verbb. d. Erdalk., des Al und Mg	„ „ 310 069 [1927]	I. G.
	Metallenolate	„ „ 303 268 [1927]	„
	Fettlösl. Kat. + H_2O-Dampf[1]	—	—

Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase kann auch ohne Katalysator lediglich durch Schaffung großer Oberflächen (geeignet geformte Füllkörper, z. B. aus Aluminium) begünstigt werden. Vgl. D. R. P. 405 850 [1921] der BASF. (Diese Füllkörper können natürlich auch katalytisch wirken.)

A. GRUN, B. 53, 987 [1920]; Chem.-Ztg. 47, 898 [1923]. — F. FISCHER und SCHNEIDER B 53, 922 [1920]. — SCHNEIDER, Abh. Kohle 5, 129 [1920] — SCHAARSCHMIDT und THIELE, B. 53, 2128 [1920]. — KELBER, B 53, 66 und 1567 [1920]. — LÖFFL, Chem-Ztg. 44, 561 [1920]. — MORREL, Journ. Soc. chem. Ind. 39, T 153 [1920]. — H. H. FRANK, Chem-Ztg. 44, 309 [1920]. — SALWAY und WILLIAMS, Journ. chem. Soc. London 121, 1343 [1923]. — A. KAILAN und L. OLBRICH, Monatsh. Chem. 48, 537 [1927]. — H. WIELAND, B. 46, 3327 [1913]; A. 434, 185 [1923] — R. KISSLING, Chem-Ztg. 52, 118 [1928]; 53, 61 [1929]. — [1] L. UBBELOHDE und J. EISENSTEIN, Mitt. des deutsch. Forschungs-Inst. f. Textilstoffe 1918, 109.

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
b) in der Gas- bzw Dampf phase	*Cu*	*D R P* 109 014 [1898]	GLOCK
	V_2O_5 u s w	*A P* 1 675 029 [1916]	BYRNESZ
	$Cu + V_2O_5$	„ 1 697 263 [1921]	ELLIS FOSTER
	Phosphate od Borate	*D R P* 397 212 [1921]	*BASF*
	„ „ „	*A P* 1 487 020 [1921]	„
	„ „ „	*E P* 199 886 [1922]	„
	V_2O_5	*A P* 1 516 757 [1923]	ELLIS-FOSTER
	Stickoxyde	„ „ 1 547 725 [1923]	BIBB

G EGLOFF und R E SCHAAD, Chem Reviews **6**, 91 [1929], ebenda 138 ff umfangreiche Literaturzusammenstellung[1] — BERL und FISCHER, *Ztschr angew Chem* **36**, 297 [1923] — ROELEN, Abh Kohle **7**, 111 [1925] — WHEELER und BLAIR *Journ Soc chem Ind* **42**, T 81 [1923] — LAYNG und SOUKUP, *Journ Ind engin Chem* **20**, 1052 [1928] — C H BIBB und H J LUCAS, ebenda **21**, 633 [1929]

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Paraffin + O_2 → schellackähnliches Kunstharz	*Mn*-Oleat	*E P* 309 384 [1927]	ALOX CHEM CORP

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Naphthalin → Phthalsaure anhydrid	*Hg* in stark schwefel saurer Losung[1]	*D R P* 91 202 [1896]	*BASF* (A SAPPER)
dto in der Dampfphase	V_2O_5, MoO_3 u s w[2]	„ „ „ 347 610 [1916]	A WOHL
s auch Phthalsaure	dto	*E P* 119 517 [1917]	H D GIBBS
	dto	*A P* 1 489 741 [1922]	BARRETT CO

[1] BRUNCK, *B* **33**, Anlage V, S LXXX [1900] — [2] CONOVER und GIBBS, *Journ Ind engin Chem* **14**, 120 [1922] — MAXTED, *Journ Soc chem Ind* **47**, R 66 [1928]

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Anthracen → Anthrachinon Bd **I**, 487/88	V_2O_5, MoO_3 u s w	*D R P* 347 610 [1916]	A WOHL
	dto	*A P* 1 417 367 [1917]	CONOVER und GIBBS
	dto	„ „ 1 355 098 [1918]	BARRETT CO (J M WEISS u CH R DOWNS)
	H_3VO_4 auf Bimsstein	*D R P* 408 184 [1920]	*BASF*
	V_2O_5, MoO_3 u s w	*E P* 173 723 [1920] usw	SELDEN CO

J M WEISS und CH R DOWNS *Journ. Ind engin Chem* **12**, 228 [1920], *Journ Soc chem Ind* **45**, T 188 [1926] — M PHILIPS, Chem Reviews **6**, 157 [1929]

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Anthrachinon → hydroxylierte Derivate	Borsaure	*D R P* 81 481 [1893]	*Bayer* (R E SCHMIDT)
	„	„ „ 81 961 [1893][3]	„
	Borsäure + *HgO*	„ „ „ 162 035 [1904][4]	„
	Hg[1] in rauch H_2SO_4	„ „ „ 153 129 [1903][5]	*BASF*
	dto.	„ „ 161 954 [1904][3]	*Bayer*
	[2]SeO_2 in *konz* H_2SO_4	„ „ 162 035 [1904]	

WACKER, *B* **29**, 988 [1896] — [1] R E SCHMIDT, *Bull Soc ind Mulhouse* **84**, 436 [1914] — [2] Derselbe ebenda **84**, 430 [1914] — Außerdem Literatur und Patentliteratur in J HOUBEN, Das Anthracen und die Anthrachinone, Leipzig 1929, S 322, 797 u a

---

[3] Nitrit als Oxydationsmittel fuhrt nur bis zum Erythrooxyanthrachinon — [4] Begunstigt die Chinizarinbildung — [5] Fuhrt besonders nach Zusatz von Arsen- oder Phosphorsaure bis zum Purpurin

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
[1] Benzol bzw [2] Furfuranverbb → Maleinsaure	V_2O_5 u a	*D R P* 365 894 [1920]	[1] BARRETT CO
	dto	*A P* 1 377 534 [1920]	„
	dto	*D R P* 478 726 [1927]	[2] C H BOEHRINGER SOHN (Ingelheim)

T YABUTA und R SIMOSE, Bull Inst phys chem Res., Tokyo 2 [1929]

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Toluol → Benzaldehyd → Benzoesaure *a)* in der flussigen Phase	MnO_2[1]	*A P* 1 576 999 [1921]	SEYDEL CHEMICAL CO
	$RMnO_4$[2]	*D R P* 377 990 [1915]	CHEM WERKE GRENZACH

[1] Oxydationsmittel HNO_3 und O_2 — [2] Oxydationsmittel *NaOCl*

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
b) in der Dampfphase Oxydationsmittel: Luft	V_2O_5, MoO_3 u. s. w.	*D. R. P.* 347 610 [1916][1]	A. WOHL
	Basen u. s. w.	*E. P.* 156 244 [1921]	„
	V_2O_5, MoO_3 u. s. w.	*A. P.* 1 377 534 [1920]	BARRETT CO.
	Basen u. s. w.	*D. R. P.* 364 442 [1919]	FR. FISCHER
	H_3PO_4 auf Bimsstein	„ „ „ 408 184 [1920]	*BASF*
	$ZnO + Cr_2O_3$ u. s. w.	„ „ „ 415 686 [1923]	„

[1] *Journ. Soc. chem. Ind.* **40**, 307 R [1921]. – DOWNS, ebenda **45**, 188 T [1926].

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$2\,C_2H_2 + 3\,H_2O \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CO_2$ s. auch Bd. **I**, 113	Fe_2O_3	*Ö. P.* 88631 [1917]	*Scheideanstalt*
	dto.	*Schw. P.* 94225 [1921]	„
	Raseneisenerz	*D. R. P.* 379 596 [1916]	RHENANIA VEREIN CHEM. FABRIKEN
	ThO_2	*F. P.* 192 392 [1923]	LONZA
		„ „ 561 377 [1923]	„
	ZnO	„ „ 299 048 [1929]	*I. G.*
		„ „ 661 514 [1929]	„
$C_2H_2 + H_2O \rightarrow CH_3 \cdot CHO$ *a)* in der flüssigen Phase Bd. **I**, 95; **IV**, 644	*Hg* u. seine Verbb.	*D. R. P.* 250 356 [1910]	N. GRÜNSTEIN
b) in der Dampfphase Bd. **IV**, 648	MoO_3	„ „ „ 334 357 [1916]	*Scheideanstalt*
	$ZnO + Cr_2O_3$ u. s. w.	„ „ „ 415 686 [1923]	*BASF*
	Oxydische *Fe*-Verbb.	„ „ „ 365 285 [1913]	RHENANIA VEREIN
	Hydratische *Fe*-Erze	„ „ „ 369 515 [1916]	CHEM. FABRIKEN

B. NEUMANN und H. SCHNEIDER, *Ztschr. angew. Chem.* **33**, 189 [1920].

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Fettspaltung in Säure + Glycerin s. Bd. **V**, 257	Sulfonierte organ. Substanzen	*E. P.* 22111 [1902]	VEREINIGTE CHEM. WERKE

TWITCHEL, *Journ. Amer. chem. Soc.* **22**, 22 [1900]. – MCKEE und LEWIS, *Chem. metallurg. Engin.* **24**, 969 [1921].

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$2\,C_2H_5 \cdot OH \rightarrow C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ Ätherbildung, Bd. I, 746	H_2SO_4 Aromat. Sulfosäure	*D. R. P.* 69115 [1892]	F. KRAFFT u. A. ROOS[1]

[1] Dieselben, *B.* **26**, 2829 [1893].

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Essigsäureester aus Essigsäure + Alkohol s. Bd. **IV**, 681	*H*-Ionen	Übliches Verfahren der Veresterung[1]	
	H_3PO_4 auf Bimsstein	*E. P.* 131 088 [1918]	BACKE, ROBERTS & CO.
	Aktive Kohle	*D. R. P.* 434 279 [1924]	*I. G.*
	TiO_2, ThO_2 u. s. w.[2]		–

[1] MENSCHUTKIN, *A.* **195**, 350. – [2] Bd. **IV**, 681.

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Terpentinöl + Essigsäureanhydrid → Isobornylacetat	Borsäure	*D. R. P.* 401 870 [1917] s. auch Bd. **III**, 60	L. SCHMIDT
Acetylierung von Cellulose zu Acetylcellulose	H_2SO_4	*D. R. P.* 159 524 [1901][1]	EICHENGRÜN und BECKER
	dto.	*E. P.* 19330 [1905]	MILES

[1] Über alle anderen Patente vgl. Bd. **I**, 121, 123 ff.

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Essigsäureanhydrid $2\,CH_3 \cdot CO_2H \rightarrow (CH_3 \cdot CO)_2O + H_2O$ weitere Patente s. Bd. **IV**, 696	Phosphate der Elemente der 2. und 3. Gruppe	*D. R. P.* 410 363 [1922]	*Consortium*
		„ „ „ 411 106 [1922]	„
		A. P. 1 570 514 [1926]	„
	Alkaliphosphate ev. als Schmelze	*D. R. P.* 417 731 [1921]	„
		E. P. 230 063 [1925]	„
$HCO \cdot NH_2 \rightarrow HCN + H_2O$	*Fe, Mn, Ni, Al, Cu*	*E. P.* 269 166 [1927]	*I. G.*
$CO + NH_3 \rightarrow HCN + H_2O$ s. auch Bd. **III**, 502	Oxyde des *Ce, Ti, Ca* od. Gemische m. Oxyden des *Al, Th, Ti, Zr*	*Schw. P.* 116 151	G. BREDIG und ELÖD

[1] Allgemein Oxyde der seltenen Erden.

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$CO + NH_3 \rightarrow HCN + H_2O$ s. auch Bd. III, 502	Oxyde des *Ce, Ti, Ca* od. Gemischem Oxyden des *Al, Th, Ti, Zr* auf Carbiden oder Siliciden als Trägern	*Schw. P.* 111 726/7	G. BREDIG und ELOD
	Alkalisierte Kohle	*E. P.* 242 685 [1924]	*Scheideanstalt*
	Glasiges $Al_2O_3 + ThO_2$ u. andere oxydische Zuschlage (*Zr, U*)	„ „ 220 771 [1923]	*I. G.*
	$Fe_2O_3 + Na_2O$ u s.w.	*F. P.* 595 399 [1924]	EICHWALD
$2\,CH_3 \cdot CO_2H \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot \cdot CH_3 + CO_2 + H_2O$ Bd. I, 111	Al_2O_3, ThO_2, Uranoxyde[1]	–	–
	Cu[2]	–	–
	MnO_2	*Schw. P.* 88187 [1919]	SOC. DES ACIERIES ET FORGES DE FIRMINY
	Kalk + Magnesia	„ „ 87756 [1919]	CANAD. ELECTRO PROD. CO.
	dto.	„ „ 92107 [1919]	
	$CaO(BaO)$ bzw. ihre Acetate	*E. P.* 171 391 [1921]	STOCKHOLMS SUPERFOSFAT FABRIKS

[1] SENDERENS, *Bull. Soc. chim. France* [4] **3**, 824 [1908]; **5**, 905, 916 [1909]. — [2] SABATIER und SENDERENS, *Ann. Chim.* [8] **4**, 476 [1905].

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
a) Phthalsäure bzw. -anhydrid → Benzoesaure + CO_2	Na_2CO_3, $CaCO_3$ u. s. w. in Gegenw von H_2O-Dampf	*D. R. P.* 445 565 [1925]	*I. G.*
	$CuSO_4$	*A. P.* 1 712 753 [1924]	*Du Pont*
b) Phthalsäure bzw. -anhydrid → Benzol + $2\,CO_2$	$CdO + Al_2O_3$ in Gegenw. v. H_2O-Dampf	*E. P.* 262 101 [1926]	*I. G.*
$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	Aktive Kohle	Bd. III, 355	–
$C_2H_2 + 2\,Cl_2 \rightarrow C_2H_2Cl_4$	$SbCl_5$[1]	*D. R. P.* 154 657 [1903]	P. ASKENASY und M. MUGDAN
	Fe + Schwefelchlorür	„ „ „ 174 068 [1904]	SALZBERGW. NEUSTASSFURT
	$FeCl_3$	*A. P.* 985 528 [1910]	E. HÖFER u. M. MUGDAN
	Fe_2O_3	*D. R. P.* 372 193 [1920]	*Griesheim*

BERTHELOT und JUNGFLEISCH, *A.* Suppl. **7**, 252.

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$CH_2{:}CH_2 + HCl = C_2H_5Cl$	$BiCl_3$ + Asbest	„ „ „ 445 981 [1923]	J. P. WIBAUT
$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$	$Fe + FeCl_3$; $AlCl_3$	*D. R. P.* 219 242 [1907]	CHEM. FABR. VORM. FAHLBERG, LIST & CO.
$CH_3 \cdot CO_2H + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl \cdot CO_2H + HCl$	*P, J, S* oder Gemische derselben u. s. w.	Bd. IV, 698	–
$CH_2 : CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H$	Verbb. des *Fe* u. *Cu*	*D. R. P.* 414 913 [1920]	DAMIENS, DE LOISY, PIETTE
	Ag_2SO_4	*E. P.* 152 495 [1920]	W. GLUUD und G. SCHNEIDER
	dto.	„ „ 185 757 [1922]	*Bayer*

Technische Darstellung und Literatur s. Bd. I, 717, 718 sowie LOMMEL und ENGELHARDT, *B.* **57**, 848 [1924].

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Sulfurierung des Anthrachinons, Bd. I, 489	*Hg* und seine Salze	*D. R. P.* 149 801 [1902]	*Bayer*
		„ „ „ 157 123 [1903]	„
Benzoesäure aus Benzotrichlorid $C_6H_5 \cdot CCl_3 + 2\,H_2O \rightarrow C_6H_5 \cdot CO_2H + 3\,HCl$ Bd. II, 227	Eisenpulver	*D. R. P.* 82927	P. SCHULTZE
	„	„ „ „ 85493	„
	$ZnCl_2$	*A. P.* 1 557 153 [1924]	MATHIESON ALKALI WORKS

[1] Schulbeispiel einer Katalyse mit definierten Zwischenverbindungen. Vgl. Bd. I, 156.

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Amylchlorid + *Na*-Acetat → Amylacetat + *NaCl* Bd. IV, 685	*Cu*-Salze Aktive Kohle	*D. R. P.* 274 202 [1913] *A. P.* 1 374 666 [1921]	KAUFLER KOCH
$CHCl_2 \cdot CHCl_2 \rightarrow CHCl:CCl_2 + HCl$ Bd. I, 160	$BaCl_2$, $CaCl_2$	*D. R. P.* 263 457 [1912]	*Griesheim*
$2\,CH_3 \cdot CHO \rightarrow CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$	*Al*-Alkoholate	*D. R. P.* 277 111 [1912]	*Consortium*
Weitere Katalysatoren und Literatur, Bd. IV, 683 ff.			
Amylacetat durch Umesterung Ester + Amylalkohol s. auch Bd. IV, 686	Al_2O_3 oder SiO_2 *Al*-Alkoholate	*D. R. P.* 434 400 [1924] *F. P.* 625 209 [1926]	*I. G.* „
Äthylidendiacetat $CH:CH + 2\,CH_3 \cdot CO_2H \rightarrow CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ Bd. IV, 694	*Hg*-Verbindungen „ „ „ „ „ „	*D. R. P.* 271 381 [1912] *F. P.* 474 826 [1913] *D. R. P.* 322 746 [1917] *A. P.* 1 578 454 [1926]	*Griesheim* BOITEAU SOC. CHIM. DES USINES DU RHÔNE CANAD. ELEKTROCHEM PROD.
Essigsäureanhydrid durch thermische Spaltung des Äthylidendiacetats $CH_3 \cdot CH(O \cdot COCH_3)_2 \rightarrow CH_3 \cdot CHO + (CH_3 \cdot CO)_2O$ Bd. IV, 694/695	*Zn* *Zn*, $ZnCl_2$ u. s. w. dto. Starke Säuren in Trägern	*D. R. P.* 360 325 [1919] „ „ „ 284 996 [1914] „ „ „ 451 533 [1924] „ „ „ 391 674 [1921]	*Bayer* BOSN. ELEKTRIZITÄTS-A. G. SOC. CHIM. DES USINES DU RHÔNE *Consortium*
Phthalsäureanhydrid + Benzol → Anthrachinon	$AlCl_3$	Bd. I, 488	–
Benzoylchlorid + Benzol → Benzophenon	$AlCl_3$, $FeCl_3$	Bd. II, 284	–
Benzol + *CO* → Benzaldehyd Bd. II, 208	$AlCl_3$ in Gegenwart von *CuCl* und *HCl* dto.	*D. R. P.* 98706 [1897] „ „ „ 126 421 [1900] „ „ „ 281 212 [1913] „ „ „ 403 489 [1921]	*Bayer* KUCHLER und BUFF *Boehringer* GELSENKIRCHNER BERGWERKS-A. G.
CO + *HCl* verhält sich in Gegenwart von *CuCl* wie *HCOCl*; *Chem. Ztrlbl.* 1898, II, 951.			
Olefine (z. B. C_2H_4) u. a. Kohlenwasserstoffe → Kondensationsprodukte	BF_3 „	*F. P.* 632 768 [1927] *E. P.* 307 802 [1929]	P. HOFMANN u. M. OTTO P. HOFMANN u. C. WULFF
M. OTTO, *Brennstoff-Chem.* 8, 321 [1927].			
C_2H_2 → Kondensationsprodukte (z. B. Olefine, Aromaten oder Cupren u. a.)	SiO_2, TiO_2, Al_2O_3 u. s. w. *Cu*-Salze *Al*-, *Hg*-Salze u. s. w. *Ni*, *Co*, *Fe*	*D. R. P.* 294 794 [1912] „ „ „ 407 485 [1922] „ „ „ 462 651 [1927] *F. P.* 589 831 [1924]	CHEM. FABR. BUCKAU LONZA *Consortium* LE PÉTROLE SYNTH.
ZELINSKY, *B.* 57, 264 [1924]; *Compt. rend. Acad. Sciences* 177, 182. – F. FISCHER, BANGERT, PICHLER, *Brennstoff-Chem.* 10, 279 [1929]. – BAHR, Abh. Kohle 8, 283 [1929].			

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$C_2H_2 + NH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CN + H_2$	Raseneisenerz, Bauxit, Permutit	D R P 365 432 [1913]	RHENANIA VEREIN CHEM FABRIKEN
		„ „ 367 538 [1918]	
	ThO_2, ZrO_2	„ „ 477 049 [1927]	I G

A E TSCHITSCHIBABIN, *Journ Russ phys-chem Ges* **47**, 709 [1915], **54**, 611 [1922], *Journ prakt Chem* **107**, 109 [1924]

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
„Bakelit" Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd	Basische Stoffe z B K_2CO_3	D R P 281 454 [1908]	BAEKELAND

Bd **III**, S 58 ff sowie Kunstharze

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$SO_2 + Cl_2 \rightarrow SOCl_2$	Aktive Kohle	E P 122 516 [1918]	POPE
	Graphit	D P a F. 55242 [1924]	M L B

MCKEE und SALLS, *Journ Ind engin Chem* **16** 251, 279, 833 [1924] — DANNEEL, *Ztschr angew Chem* **1926**, 1553

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$H_2 + Cl_2 \rightarrow HCl$	Aktive Kohle	E P 1831 [1900]	R W JAMES

E PATERNO, *Gazz Chim Ital* 8, 233 [1878]

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$2HCl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Cl_2 + H_2O$ „DEACON"-Prozeß Näheres s Bd **III**, 220 ff	$CuCl_2$	E P 1403 [1868]	DEACON
	„	„ „ 229 334 [1925]	RHENANIA VEREIN CHEM FABRIKEN
	$CuSO_4 + Na_2SO_4$	„ „ 505 [1873]	DEACON

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Gasreinigung $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	„Hopcalit"[1]	A P. 1 345 323 [1919]	FRAZER und SCALIONE
		„ „ 1 422 211 [1919]	LAMB

LAMB, BRAY, FRAZER, *Journ Ind. engin Chem* **12**, 217 [1920] — LAMB, SCALIONE, EDGAR, *Journ Amer chem Soc* **44**, 738 [1922] — BRAY und ALMQUIST, ebenda **45**, 2305 [1923] — WHITSELL und FRAZER, ebenda **45**, 2848 [1923] — BRAY und DOSS, ebenda **48**, 2060 [1926]

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$CS_2 + 2H_2 \rightarrow C + 2H_2S$	Ni	E P 29673 [1910]	EVANS
	Ni oder Fe	„ „ 164 183 [1920]	CARPENTER

CARPENTER, *Chem-Ztg* **1913**, 602, *Journ Gaslight* **123**, 30 [1913] — CARPENTER, GIBB, EVANS, *Journ f Gasbel* **1918**, 370. — EVANS, *Journ Soc chem Ind* **34**, 9 [1915], *Met and Chem Eng* **13**, 239 [1915] — EVANS und STANIER, *Proceed Roy Soc London* **105**, 626 [1924]

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
$H_2S + O_2 \rightarrow 2S + H_2O$[2] $2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$	Aktive Kohle	D R P 331 287 [1917]	SCHUHMACHER
	„ „	„ „ „ 374 358 [1919]	*BASF*
	Akt Kohle + Spuren NH_3[3]	„ „ „ 303 862 [1917]	*Bayer*
	dto	„ „ „ 338 829 [1918]	„
	dto	„ „ „ 398 171 [1919]	„

[3] ENGELHARDT, *Ztschr angew Chem* **34**, 219, 293 [1921] — TH HOFFMANN, *Chem Apparatur* **16** 61 [1929]

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Anilin + $NaClO_3$ → Anilinschwarz	V_2O_3, CuS	s Bd **I**, 477	—
Dimethylanilin → Methylviolett	$CuSO_4$	F P 71970	LAUTH

[1] „Hopcalit I" = 50% MnO_2 + 30% CuO + 15% Co_2O_3 + 5% Ag_2O „Hopcalit II" = 60% MnO_2 + 40% CuO — [2] Über Entfernung von Schwefel aus Gasen durch katalytische Oxydation vgl ferner T P HILDITCH, Catalytic Processes, London 1929, S 194 ff

Reaktion	Katalysator	Patent	Patentinhaber
Stabilisatorwirkung zur Haltbarmachung der verschiedensten Produkte	Phenolische Substanzen[1]	*D. R. P.* 330 741 [1918]	*BASF*
	dto.	„ „ 366 114 [1918]	*Bayer*
	dto.	*F. P.* 509 667 [1919]	HELBRONNER
	Acetphenetidin[2]	*D. R P.* 174 190	W. HEINRICI
	Jod u s. w.[3]	*A. P.* 1 550 869 [1924]	COMM SOLVENTS CORP.
	„Centralite“[4]	*D. R. P.* 178 133 [1906]	C. CLAESSEN
CH. MOUREU und CH. DUFRAISSE, Chem. Reviews **3**, 113 [1927] enthält sehr viel Literatur.			
Vulkanisationsbeschleunigung und Ähnliches über weitere Beschleuniger s. Kautschuk, Bd **VI**, 491.	Aldehydammoniak	*D R P.* 280 198 [1914]	*Bayer*

Es sei auch erwähnt, daß die Einwirkung des Sauerstoffs auf die trocknenden Öle und Firnisse durch bestimmte, als Sikkative wirkende Salze des Mangans, Bleis, Zinks und anderer Metalle beschleunigt wird, s. Firnis, Bd. **V**, 373. Über Soligentrockenstoffe der *I. G.* vgl. die von dieser Firma herausgegebene Broschüre.

[1] Verhindern die Autoxydation von synthetischem Kautschuk. — [2] Macht H_2O_2-Lösung haltbar. — [3] Stabilisierung von Butyraldehyd — [4] Stabilisiert Nitrocellulose s. auch Bd. **III**, 163.

An dieser Stelle sind auch die zahlreichen technisch wichtigen Prozesse (Bd. **V**, 167) zu erwähnen, bei denen Fermente eine große Rolle spielen, wie in der Gärungsindustrie, beim Backen, in der Milchwirtschaft, bei der enzymatischen Fettspaltung, beim Beizen in der Gerberei, in der pharmazeutischen Industrie (Pankreaspräparate) u. s. w.

Katalysatorgruppen.

1. Säuren und das in ihren wässerigen und alkoholischen Lösungen vorhandene Wasserstoffion sind sehr häufig Katalysatoren für Abspaltung oder Aufnahme von Wasser (ev. auch von Alkoholen). Beispiele reiner Säurekatalysen sind[1]: die Stickstoffabspaltung der Diazoessigester[2], die Umwandlung von Kreatin in Kreatinin[3] sowie die Hydrolyse der Mehrzahl der Äther und der ätherartigen Verbindungen, wie der Alkylacetale, der Disaccharide (Rohrzuckerinversion[4]), Polysaccharide[5] und Glucoside. Im übrigen aber sei bezüglich der Frage nach dem wirksamen Prinzip für diese Art von Reaktionen auf den Abschnitt „Säure- und Basenkatalyse“ verwiesen (S. 471).

2. Basen und das in ihren Lösungen vorhandene Hydroxylion katalysieren hauptsächlich Kondensationen, Polymerisationen und Racemisierungen wie: die Stickstoffabspaltung der Nitrosotriacetonamine unter Phoronbildung[6], Bildung von Diacetonalkohol aus Aceton oder umgekehrt seinen Zerfall zu Aceton[7], verschiedene Autoracemisierungen und die Verseifung der Kohlensäureester[8, 9].

3. Oxydationen[10] werden vielfach von Stoffen katalysiert, welche zu Valenzwechsel neigen. Vgl. S. 469, 479 sowie Abschnitt „Induzierte oder gekoppelte Reaktionen“. Als Katalysatoren (bzw. Induktoren) für Oxydationen wirken die verschiedenen Oxydationsstufen von Chrom, Wolfram, Vanadium, Eisen, Uran (letztere beide besonders häufig im Licht), Molybdän, Kupfer, Silber, Quecksilber, Kobalt, Nickel, Blei, Mangan, Cer, Titan, Jod, Stickstoff u. s. w. Ferner sind für Oxydationskatalysen (z. B. für Oxydation von Wasserstoff zu Wasser, Alkohol zu Aldehyd und Essigsäure,

[1] Vgl. A. SKRABAL, *Ztschr. Elektrochem.* **33**, 325 [1927]. — [2] G. BREDIG, Verh. des naturhist. med. Vereines zu Heidelberg, N. F **9**, 32 [1907]; G. BREDIG und W. FRAENKEL, *Ztschr. Elektrochem.* **11**, 525 [1905]. — [3] G. EDGAR und A. R WAKEFIELD, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 2242 [1923]. — [4] W. OSTWALD, *Journ. prakt. Chem.* [2] **29**, 385 [1884] — [5] A. A. NOYES und W. J. HALL, *Ztschr. physikal. Chem.* **18**, 240 [1895]. — [6] F. FRANCIS und Mitarbeiter, *Journ. chem. Soc. London* **101**, 2358 [1912]; **103**, 1722 [1913]; **107**, 1651 [1915]. — [7] K. KOELICHEN, *Ztschr. physikal. Chem.* **33**, 129 [1900]. — [8] W. HERZ, Schles. Ges. f. vaterländ Kultur, Naturw. Sektion 1911. — [9] L. SKRABAL, *Monatsh. Chem.* **38**, 305 [1917]. — [10] SABATIER, S. 69, 356 und 413.

Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd, Ammoniak zu Stickoxyd[1], organischen Stoffen zu Kohlendioxyd und Wasser, Kohlenmonoxyd zu Kohlendioxyd[2] u. s. w., insbesondere im heterogenen System), als Kontaktstoffe noch zu erwähnen die Metalle Platin, Rhodium, Iridium, Palladium, Osmium, Gold und Silber. In hohem Maße sind auch Mischkatalysatoren (s. d., S. 482) auf der Basis eines oder mehrerer der genannten Elemente geeignet; als Beispiele nennen wir Eisen-Wismut-Oxyd[3] und Hopkalit[2].

4. Reduktionen (namentlich Hydrierungen[4] mit Wasserstoffgas) werden von Platin, Palladium, Rhodium und anderen Metallen dieser Gruppe sowie von Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer u. a.[5] begünstigt, u. zw. umsomehr, in je feinerer Verteilung[6] die Metalle vorliegen (Platinmohr, kolloidales Nickel). Daß Hydrierungen auch durch die Wirkung oxydischer Stoffe[7] durchführbar sind, ist ohne Frage. Dagegen bestehen verschiedene Meinungen bezüglich der Hydrierung in einem engeren Sinne, nämlich der Wasserstoffanlagerung an ungesättigte *C*-*C*-Bindungen. Hauptvertreter der Anschauung, daß diese Art der Hydrierung gerade durch Metalloxyde als Katalysatoren gefördert werde, ist IPATIEW[8]; Hauptvertreter der Ansicht, daß erst der durch Reduktion des oxydischen Anteils zwar besonders aktivierte, aber rein metallische Kontakt gesteigerte Wirksamkeit zeige, ist SABATIER[4, 9]. Es können so namentlich in organischen Molekülen Sauerstoff oder Halogen durch Wasserstoff ersetzt, Wasserstoff an Äthylendoppelbindungen, an die Nitril- und Isonitrilgruppe angelagert, die Carbonylgruppe reduziert, der Benzolkern und andere Ringsysteme hydriert und schließlich Moleküle unter Wasserstoffaufnahme gespalten werden[10]. Die Katalysatoren dieser Gruppe beschleunigen nicht nur die Hydrierung, sondern auch den umgekehrten Prozeß, die Dehydrierung. So wird z. B. durch Nickel nicht nur die Hydrierung des Benzols zu Cyklohexan, sondern auch der umgekehrte Prozeß katalysiert[11]. Palladium beschleunigt ferner ebenso die Reduktion der Kohlensäure zu Ameisensäure, wie auch den Zerfall der letzteren zu Wasserstoff und Kohlendioxyd[12].

5. Für Wasserabspaltung[11] aus den Molekülen organischer Dämpfe zeigen sich als heterogene Katalysatoren besonders geeignet Oxyde und Phosphate des Thoriums, Aluminiums, Wolframs und der seltenen Erden sowie in gewissen Fällen auch Aluminiumsilicate, wie Bauxit.

6. Für die Kondensation[13] mehrerer, besonders organischer Moleküle sind vornehmlich die Chloride von Aluminium, Eisen, Chrom, Titan, Zinn (4), Antimon (5), Zink, Magnesium, Calcium sowie Essigsäureanhydrid, Ammoniak, organische Basen, Natrium, Natriummethylat, Mineralsäuren, Oxalsäure u. s. w. mit Erfolg angewandt worden. Hierbei treten meistens, wie z. B. bei der bekannten

---

[1] Tabelle der technischen Verfahren S 440, 441. — [2] Siehe Tabelle der technischen Verfahren S 442. — [3] Vgl. *D. R. P.* 283 824 [1914] und *D R. P.* 284 815 [1914], beide der *BASF*, sowie H v. KELER, *Ztschr. angew. Chem.* **29**, 208 [1916]. — [4] Naheres siehe in den Arbeiten von FOKIN, WILLSTATTER, ZELINSKY. SABATIER, IPATIEW, PAAL, SKITA u. a. Literatur: SABATIER, S. 97, 320ff. und 359, GMELINS Handbuch, 8 Aufl, Bd. 1–2 (Edelgase-Wasserstoff), S. 244, Leipzig-Berlin 1926; R BAUER und H. WIELAND, Reduktion und Hydierung, Leipzig 1918; BOURGUEL und GREDY, *Compt. rend Acad. Sciences* **189**, 909 und 1083 [1929] — [5] Uber die Löslichkeit des Wasserstoffs und anderer Gase in Metallen vgl. die Arbeiten von SIEVERTS u a., z. B. K. SIEVERTS, *Ztschr. Metallkunde* **21**, 37 [1929]; G. BORELIUS, Metall-Wirtsch. 8, 105 [1929]; O. SCHMIDT, *Ztschr. physikal. Chem* **118**, 193 [1925]; LANDOLT-BORNSTEIN, 5. Aufl. [1923], S. 773–784 — [6] G. BREDIG, Anorg. Fermente, Leipzig 1901 sowie G. BREDIG und R. MULLER v. BERNECK, *Ztschr. physikal. Chem.* **31**, 258 [1899]. — [7] Tabelle der technischen Verfahren S. 443. (Methanolsynthese an $ZnO-Cr_2O_3$-Kontakt) — [8] W. N. IPATIEW (l. c) (ubersetzt von L. FREITAG), S. 11. — [9] In der gleichen Richtung liegt der bekannte Patentstreit in der Fetthärtungindustrie (s. Fette, gehartete, Bd. V, 171) zwischen ERDMANN und Anhangern auf der einen und NORMANN und Anhangern auf der anderen Seite In der Wissenschaft kehrt diese Meinungsverschiedenheit wieder zwischen WILLSTÄTTER und Mitarbeitern und KELBER, ohne daß die Frage bis heute endgultig entschieden ware. Einschlagige Literatur s. SABATIER, S. 320 ff. — [10] W. N. IPATIEW (l. c), S. 78. — [11] SABATIER, 189 sowie 206ff. — [12] G. BREDIG und S R. CARTER, *B.* **47**, 542 [1914]; *Chem.-Ztg.* **1915**, 72 — [13] LASSAR-COHN, Organ. Arbeitsmethoden, 4 Aufl Leipzig 1907. II, S. 629; G. WOKER, Katalyse, I, 506, sowie SABATIER, 284.

FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion Chlorwasserstoff oder Wasser aus. Es scheint noch nicht sicher, ob alle genannten Kondensationsmittel stets nur katalytisch wirken. Auch das Kupfer und seine Verbindungen werden als katalytisches Kondensationsmittel für halogenhaltige, besonders aromatische organische Verbindungen unter Austritt von Halogenwasserstoff angewandt[1].

7. Die Bildung von Aldehyden aus aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Einführung von Kohlenoxyd in ihr Molekül wird häufig von einem Gemisch von Salzsäure, Aluminiumchlorid oder -bromid und Kupferchlorür beschleunigt[2].

8. Halogenübertragung. Als Katalysatoren bei der Chlorierung, also als Chlorüberträger[3], werden angewandt: Jod, Chlorjod, Schwefel, Holzkohle, Tierkohle, Molybdänpentachlorid, Phosphorchlorid, Antimonpentachlorid, Eisenchlorid, Zinnchlorid, Thalliumchlorid, Vanadiumchlorid, Uranchlorid, Aluminiumchlorid, zuweilen auch Chlorzink. Als Bromüberträger[4] werden wasserfreie Bromide und Chloride sowie besonders Jod, Schwefel, Aluminiumchlorid und -bromid, Eisenchlorid und -bromid, Chlorzink, Quecksilberchlorid und -bromid genannt. Als Jodüberträger[5] gelten Aluminiumjodid, Eisenchlorid, Eisenjodür, Phosphor, Chlorjod, unterjodige Säure u. s. w.

9. Der Austritt des Diazostickstoffs unter Substitution desselben wird häufig durch Kupferoxydulsalze oder Kupferpulver katalysiert[6].

10. Diese Zuordnung bestimmter Katalysatorgruppen zu bestimmten Reaktionstypen ließe sich noch erheblich erweitern. Hier sei indes abschließend nur noch das katalytische Cracken, d. h. die Überführung von höher siedenden organischen Verbindungen (wie von Mineralölen und Teeren) in niedriger siedende unter Zuhilfenahme bestimmter Katalysatoren angeführt. Als Crackkatalysatoren[7] finden Verwendung: Aluminiumchlorid sowie Schmelzen von Metallen, Legierungen und Salzen, aktive Kohle.

Daß es sich jedoch bei der Aufstellung solcher Gruppen von Katalysen und Katalysatoren nur um Regeln, die keineswegs ohne Ausnahme sind, und nicht um strenge Gesetzmäßigkeiten handelt, geht besonders aus dem späteren Abschnitte (S. 481), der die Spezifität von Katalysen zum Gegenstande hat, hervor. Zu betonen ist noch, daß bei all diesen Gruppen, auch wo es sich um Umsetzung organisch-chemischer Verbindungen handelt, anorganische Stoffe (Elemente, Oxyde und sonstige Verbindungen) die Hauptrolle als Katalysatoren spielen; doch werden auch organische[8] Verbindungen in zunehmendem Maße als Katalysatoren verwendet.

Methodisches.

Wenn durch die Feststellung der Katalysatorgruppen die Aufgabe, für eine gegebene (oder wenigstens thermodynamisch mögliche) Reaktion den geeigneten Katalysator aufzusuchen, auch erleichtert wird, so sind bei ihrer praktischen Durchführung doch eine Reihe komplizierender Umstände zu beachten. So tritt ein Einfluß der Gefäßwände bei sehr vielen (auch unkatalysierten) Umsetzungen, vor allem bei Gasreaktionen, stark in Erscheinung[9]. Diese Wandeinflüsse können sich dem eigentlichen katalytischen Effekt sowohl im negativen wie im positiven Sinne überlagern. Ein anderer, äußerst wesentlicher Faktor ist die Art der Kontaktherstellung: ein und derselbe Katalysator kann je nach seiner „Vorgeschichte" höchst aktiv oder nahezu unwirksam sein. Bei einem durch Fällung gewonnenen

---

[1] F. ULLMANN, *A*. **355**, 316; **350**, 83 [1907]; *B* **38**, 2211 [1905]; *D. R. P.* 187 870; 202 170 (*Agfa*); 288 116 (*Boehringer*); 258 887, 162 824, 175 059 (*Bayer*). — [2] SABATIER, 85, sowie GATTERMANN und KOCH, *B*. **30**, 1623 [1897]; **31**, 1149 [1898]; *E. P.* 13709 [1897]; *D. R. P.* 98706 [1897] (*Bayer*); Reformatzki, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges* **33**, 154 [1901]; HARDING und COHEN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **23**, 594 [1901]. — [3] SABATIER, 80 sowie 377 ff. — [4] SABATIER, 83 sowie 377 ff. — [5] SABATIER, 84 sowie 377 ff. — [6] SABATIER, 179, sowie SANDMEYER, *B*. **17**, 1635, 2652 [1884]; GATTERMANN, *B* **23**, 1220 [1890]. — [7] Vgl. Tabelle der technischen Verfahren S. 444. — [8] W. LANGENBECK, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 740 [1928]. — [9] M. BODENSTEIN, *Ztschr. Elektrochem.* **35**, 535 [1929].

Katalysator z. B. kann die Wasserstoffionenkonzentration des Fällungsmediums eine entscheidende Rolle spielen. Bei Benutzung von Metallen oder Metallverbindungen für katalytische Zwecke ist es durchaus nicht gleichgültig, in welcher Weise (Ausgangsmaterial, Darstellungsart) und bei welcher Temperatur Herstellung und „Formierung" des Kontaktes stattfand. So ist bei jeder heterogenen Katalyse neben der chemischen Natur des Katalysators dessen Struktur von der allergrößten Bedeutung, u. zw., da es sich um Oberflächenreaktionen handelt, die Oberflächenstruktur. Schon seit den Anfängen katalytischer Praxis hat man für eine ausgedehnte Oberflächenentwicklung Sorge getragen, sei es, daß man Pulver oder porösen „Schwamm" verwendete (Platinschwarz, Platinschwamm), sei es, daß man zur Benutzung von Trägern überging, d. h. zu beständigen, vorzugsweise großoberflächigen Stoffen, die mit einer dünnen Schicht der katalysierenden Substanz überzogen wurden (DÖBEREINERS Zündpillen[1] aus porösem Ton, der mit Platinlösung getränkt war). Noch heute ist es eine der wichtigsten Fragen für die Ausführung einer bestimmten Katalyse, in welcher Form der Katalysator die besten Leistungen verbürgt. Es besteht hier die allergrößte Mannigfaltigkeit, da diese Form von den verschiedensten Bedingungen (Ausgangsmaterial, Herstellungsart und -temperatur, Träger, Verunreinigungen, Aktivatoren [s. d] u. s. w.) abhängig ist. Bestimmt die chemische Natur des Katalysators die Art (Qualität) der Katalyse, so ist die Struktur und Oberflächengestaltung (makroskopisch oder mikroskopisch in fein porösen Massen) maßgebend für den Grad der Leistung (Quantität).[2] Ganz allgemein kann man sagen, daß von den verschiedenen für die Herstellung eines Kontaktes denkbaren Wegen derjenige in der Regel einen Katalysator mit besonders guter Leistung schaffen wird, der im Herstellungsgange für die Bildung möglichst zahlreicher aktiver Zentren (vgl. S. 478) sorgt.

Im Hinblick auf das auswählende Vorgehen bei der meist komplizierten Herstellung eines Katalysators hat es eine gewisse Berechtigung, von der „Züchtung"[3] von Kontakten zu reden. In der Praxis muß man sich dabei je nach Lage der Dinge rechtzeitig klar werden, ob es zweckmäßig ist, einen Kontakt auf höchste Wirksamkeit und damit auch auf höchste Empfindlichkeit bei seiner Verwendung zu „züchten", oder ob man sich zugunsten einer größeren Widerstandsfähigkeit und Unempfindlichkeit (Robustheit) bei Dauerbeanspruchung mit einer befriedigenden Durchschnittswirksamkeit begnügen will. Auf alle Fälle ist die sorgfältige Behandlung des Katalysators während seiner Benutzung ein weiterer, besonders zu beachtender Faktor: Vermeidung von schädlicher Sinterung, wie sie durch Überhitzen eintreten kann, Fernhaltung von Kontaktgiften (s. d.) u. s. w. Zu diesem Zwecke werden z. B. im Falle von heterogenen Gaskatalysen die Gase vor ihrem Eintritt in den Reaktionsraum von mitgeschleppten Verunreinigungen, wie Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd u. s. w., durch Auswaschen befreit. Auch ist es oft (besonders in flüssigem Medium) schwierig, „blockierende" Reaktionsprodukte oder -nebenprodukte von dem Kontakt fernzuhalten.

Der spezifische Charakter der Katalyse spricht sich, abgesehen von den Kontaktmassen selbst, auch darin aus, daß die für einen bestimmten Umsatz erforderlichen Berührungszeiten sehr verschieden sind. Unter dieser Berührungsdauer (Verweilzeit) sei diejenige mittlere Zeitdauer verstanden, während deren sich die Volumeneinheit des pro Sekunde durch den Kontaktraum geschickten Gases innerhalb des „freien Raumes" befindet, wobei als freier Raum die Differenz von Kontaktraumvolumen und Kontakteigenvolumen bezeichnet sei. Für die Verweilzeit [V. Z.] ergibt sich dann folgender Ausdruck:

---

[1] W. DOBEREINER, Gilb. Ann. 74, 269 [1823]; 76, 102 [1824]; *Ann chim. phys* [2] 24, 93 [1823].
[2] Vgl. aber auch S 482 — [3] Dies gilt in gleicher Weise fur die in der Technik zur Verwendung gelangenden Kontakte wie fur die z B. von WILLSTÄTTER und seiner Schule angestrebte Wirksamkeitserhöhung der Enzyme

$$V.\,Z. = \frac{(v_1 - v_2)}{v_g/sec},$$ wobei: v_1 = Kontaktraumvolumen
v_2 = Kontakteigenvolumen
v_g = Gasvolumen, bezogen auf Druck und Temperatur im Kontaktraum.

Ein Vergleich der bisher gemessenen Verweilzeiten zeigt, daß diese außerordentlich variabel sind: von den kleinsten bisher bestimmten Berührungszeiten von etwa 10^{-4}″ bei der Ammoniakoxydation[1] an bis zu 10—20″ Verweilzeit bei bestimmten organischen Umsetzungen kommen alle Übergänge vor. Hierbei ergeben sich ähnliche Regelmäßigkeiten hinsichtlich der verschiedenen Formen von Katalyse wie hinsichtlich der Kontaktmassen selbst.

Apparatives: Die in der Praxis angewandten katalytischen Verfahren sind den gewöhnlichen, nicht katalytischen chemischen Prozessen apparativ im allgemeinen so ähnlich, daß prinzipiell Neues kaum zu beschreiben ist. Beim Arbeiten unter Druck z. B. bedient man sich hier wie dort des Autoklaven[2] (s. auch Bd. **IV**, 3), und beim Umsatz von Gasen mit Flüssigkeiten wird in beiden Fällen zur Steigerung der Lösungsgeschwindigkeit feinste Verteilung des Gases durch Düsen, Anwendung von Emulgiermitteln u. s. w. angestrebt. Ein Ansatz, die heterogene Katalyse im flüssigen Medium kontinuierlich zu gestalten, liegt z. B. im Verfahren nach E. J. LUSH[3] vor, bei welchem das zu härtende, flüssige Fett zusammen mit Wasserstoff im Kreislauf über ruhenden Kontakt gebracht wird. Eine Sonderstellung nimmt vor allem die heterogene Gaskatalyse ein, deren apparative Bewältigung für Ingenieur und Chemiker völlig neue Probleme mit sich brachte. Die erste in der Großtechnik eingeführte heterogene Gaskatalyse ist, wie schon erwähnt, das Kontaktschwefelsäureverfahren nach KNIETSCH. Hinsichtlich der hier neu geschaffenen Apparaturen s. KNIETSCH, *B.* **34**, 4084 [1901] sowie G. LUNGE, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. II, 1298 ff. Vor erheblich schwierigere Aufgaben apparativer Art wurden jedoch Ingenieure und Chemiker gestellt durch die Ammoniaksynthese unter Druck. Erst nach Lösung dieser Aufgaben konnte C. BOSCH mit seinen Mitarbeitern das Verfahren in den großtechnischen Maßstab überführen. Näheres in apparativer Hinsicht s. Bd. **I**, 373, 377, 378, 400.

Katalyse und Gleichgewichte.

Definitionsgemäß können durch Katalyse nur thermodynamisch mögliche, keineswegs aber alle nur denkbaren Reaktionen ausgelöst werden. In dieser engen Verbundenheit mit der Thermodynamik ist es begründet, daß ein idealer Katalysator, d. h. ein solcher, der bei der Reaktion völlig unverändert bleibt, nur Reaktionsgeschwindigkeiten, niemals aber die Lage von Gleichgewichten[4] verändern kann[5].

Daraus folgt nach der chemischen Gleichgewichtslehre nun weiter auch eine andere wichtige Tatsache, nämlich: daß bei einer umkehrbaren Reaktion (wie

---

[1] L. ANDRUSSOW, *B.* **60**, 2005 [1927]; *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 166 [1927]. — [2] Einige Spezialkonstruktionen, s. F. FISCHER, Abh. Kohle **4**, 13 [1920]. — [3] E. J. LUSH, *Journ. Soc. chem. Ind.* **42**, T 219 [1923]; A. SWIZYN, *Seifensieder-Ztg.* **56**, 255 [1929]. — [4] K. KOELICKEN, *Ztschr. physikal. Chem.* **33**, 149 [1900]; TURBABA, ebenda **38**, 505 [1901]; VAN'T HOFF, Vorles. über theor. u. phys. Chem., 2. Aufl. Braunschweig 1901 (s. dort unter LEMOINE). — [5] Es gibt Fälle, die dem allgemeinen Sprachgebrauche nach auch zu den Katalysen gezählt werden, obwohl der Katalysator auf die Dauer in einen anderen Zustand versetzt wird. Hier müssen naturgemäß unkatalysierte und katalysierte Reaktion verschieden liegende Gleichgewichte zeigen. Beispiel: Zersetzung von Diazoessigester in salzsaurer Lösung, wo der Katalysator (Salzsäure) der eigentlich zu katalysierenden Reaktion (Diazoessigester + Wasser $\rightleftarrows$ Stickstoff + Glykolsäureester) für eine Nebenreaktion: die Bildung von Chloressigester aus Diazoessigester verbraucht wird (W. FRAENKEL, *Ztschr. physikal. Chem.* **60**, 202 [1907]; in diesem Zusammenhang vgl. auch: F. EBEL, *B.* **60**, 2079 [1927]). Ebenso verliert die These vom katalytisch nicht verschiebbaren Gleichgewicht auch für den „idealen Katalysator" ihre Gültigkeit, wenn sich unkatalysierte und katalysierte Reaktion in verschiedenen Medien abspielen, was immer der Fall ist, wenn ein Lösungsmittel als Katalysator wirkt. Ein einfacher Kreisprozeß zeigt, daß die Energiedifferenz zwischen linker und rechter Seite der Reaktionsgleichung in verschiedenen Medien verschieden sein muß und damit selbstverständlich auch die Lage des Gleichgewichts. Auch bei den sog. Katalysen durch Licht wird das Gleichgewicht verschoben, da durch die Strahlung fremde freie Energie zugeführt wird.

z. B. bei $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$), wenn der Katalysator unverändert bleibt, dieser nicht nur die Reaktion in der einen Richtung, sondern auch in der umgekehrten Richtung im entsprechenden Verhältnis beschleunigen muß. Denn weil die das Gleichgewicht charakterisierende „Gleichgewichtskonstante“ K gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $\overrightarrow{k}$ und $\overleftarrow{k'}$ d. i. der beiden entgegengerichteten Reaktionen ist, so bedingt die Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten $\overrightarrow{k}$ der einen Reaktion (z. B. der SO_3-Bildung) durch den Katalysator auch notwendig die Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten $\overleftarrow{k}$ der umgekehrten Reaktion (also z. B. des SO_3-Zerfalls) durch ihn, u. zw. im gleichen Verhältnis, da andernfalls das Gleichgewicht und also seine Konstante K mit und ohne Katalysator nicht unverändert bleiben könnte. Es kommt so die bei oberflächlicher Betrachtung überraschende, aber durch die Theorie geforderte und durch die Tatsachen durchaus bestätigte Erscheinung zustande, daß ein Katalysator, welcher die Geschwindigkeit einer Reaktion verändert, dieselbe Wirkung auch auf die umgekehrte Reaktion ausübt. So wird z. B. nicht nur die Bildung von Jodwasserstoff aus seinen Elementen oder die Bildung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff durch Katalysatoren wie Platin beschleunigt, sondern unter gleichen äußeren Bedingungen auch der Zerfall dieser Verbindungen in ihre Bestandteile[1]. Das gleiche gilt z. B. für die Bildung von Estern aus Säure und Alkohol und deren Umkehrung, also für die Hydrolyse der Ester unter der katalytischen Wirkung von Wasserstoffion oder von Lipaseferment und für viele andere Katalysen umkehrbarer Reaktionen[2].

Umgekehrt hat die Frage nach der Lage chemischer Gleichgewichte von Reaktionen, welche durch katalytisch erzielte Geschwindigkeitssteigerung erst meßbar werden, vielfach Anregung zur Entwicklung katalytischer Verfahren gegeben. Es sei nur daran erinnert, daß die Frage nach der Lage des Gleichgewichts zwischen Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak in Abhängigkeit von Druck und Temperatur F. HABER und W. NERNST zu einer regen Beschäftigung mit diesem Problem, ersteren zur Ausgestaltung des bekannten Druckverfahrens geführt hat (Bd. **I**, 369ff).

Aus der Tatsache, daß durch Katalyse, ein „idealer Katalysator“ vorausgesetzt, die Gleichgewichtslage einer Reaktion nicht verschoben wird[3], sollte man folgern, daß für die Zersetzung einer Verbindung besonders geeignete Kontakte, nach ihrer Wirksamkeit geordnet, in der gleichen Reihenfolge auch die Synthese dieser Verbindung begünstigen müßten, da die Geschwindigkeitskonstanten sämtlicher Hin- bzw. Rückreaktionen unter sich zwar (um Zahlenfaktoren proportional der Wirksamkeit der Kontakte) verschieden sind, aber die Quotienten aus dem Geschwindigkeitskonstantenpaar je einer zusammengehörigen Hin- und Rückreaktion konstant sein sollten. Dieser Schluß ist jedoch nur für monomolekulare Reaktionen oder für sog. „Urreaktionen“[4] bündig. In allen anderen Fällen wird die Kinetik der Hin- und die der Rückreaktionen durch akzessorisch auftretende Transportprozesse[5], sowie durch Adsorption, Desorption, Diffusion, oder durch aus dem Bruttoprozeß nicht ohne weiteres zu ersehende Zwischenreaktionen verschieden beeinflußt[6].

---

[1] OSTWALD, Lehrbuch der allg. Chemie, Bd. II (2), S. 498, Leipzig [1911]; R. KNIETSCH, *B.* **34** 4096 [1901]. — [2] Ausführliches über die mehr oder weniger große katalytische Umkehrbarkeit von Fermentreaktionen vgl. S. G. HEDIN, Physikalische Chemie in ihrer Beziehung zur Biologie, Wiesbaden 1915, S. 173. — [3] Im Gegensatz zum vorstehend Gesagten vertritt E. BAUR eine Theorie der „einseitigen Gleichgewichte“, z. B. *Ztschr. physikal. Chem.* **134**, 87 [1928]. — [4] A. SKRABAL, *Österr. Chemiker-Ztg.* **1929**, Nr. 2, S. 5: „Das Ergebnis der ‚kinetischen Analyse‘ werden Reaktionen sein, die nicht weiter zerlegbar sind. Wir wollen diese Reaktionen als ‚Urreaktionen‘ bezeichnen . .“ — [5] Existenz von Reaktionen nullter Ordnung! — [6] Die Inkonstanz des Quotienten aus je einem Geschwindigkeitskonstantenpaar für Hin- und Rückreaktion an verschiedenen Katalysatoren macht sich naturgemäß umso stärker bemerkbar, in je größerer Entfernung vom Gleichgewicht Messungen durchgeführt werden. In unmittelbarer Nähe des Gleichgewichts sind derartige Störungen praktisch nicht vorhanden.

Ungeachtet dieses Sachverhalts besteht im allgemeinen praktisch hinreichende Parallelität[1] zwischen der Abstufung in der Wirksamkeit von Kontakten für Zersetzung und Synthese, da sich offenbar die im kinetischen Sinn störenden Effekte für Hin- und Rückreaktion meistens ungefähr kompensieren. Es erscheint daher im allgemeinen zulässig, in Fällen, bei denen die Gleichgewichtskonzentration für eine synthetisch zu gewinnende Verbindung ungünstig liegt, den geeigneten Katalysator durch Zersetzung[2] der gewünschten Verbindung zu ermitteln und umgekehrt.

Katalysen in der analytischen Chemie[3]. 1. Für die Elementaranalyse sowie für die Schwefel- und Halogenbestimmung organischer Substanzen kann man nach KOPFER, DENNSTEDT u. a. bei der Verbrennung mit Sauerstoff Platin als Katalysator verwenden (Literatur vgl. G. WOKER, Katalyse, II [1], S. 357–385; MEYER, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, S. 202ff. [1922]). BEKK (*B.* **46**, 2574 [1913]) schlägt als Ersatz für den Platinkontakt Ceroxyd, AUZIES (*Bull. Soc. chim. France* **9**, 814 [1911]) Thoroxyd vor. Auch Selen läßt sich in organischen *Se*-Verbindungen durch katalytische Oxydation an Platin zu seleniger Säure und titrimetrische Ermittlung der letzteren bestimmen (WREDE, *Chem.-Ztg.* **44**, 603 [1920]).

Zur Ermittlung des Sauerstoffgehaltes einer organischen Verbindung hydriert man diese mit Nickel als Kontakt und bestimmt das entstehende Wasser (TER MEULEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1922**, 509; **1924**, 899). Ebenso werden bei der quantitativen Überführung des Stickstoffs organischer Verbindungen in Ammoniak diese mit Nickel und Wasserstoff hydriert (TER MEULEN, ebenda **1924**, 551 u. 643). Nickel dient auch als Kontakt bei Halogenbestimmungen durch katalytische Hydrierung (KELBER, *B.* **50**, 305 [1917]; **54**, 2255 [1921]). BUSCH (*B.* **49**, 1063 [1916]; *Ztschr. angew. Chem.* **1925**, 519) und ROSENMUND (*B.* **51**, 578 [1918]) verwenden zum gleichen Zweck auf Calciumcarbonat oder Bariumsulfat niedergeschlagenes Palladium. Bei der Hydrierungsmethode von TER MEULEN (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1923**, 1093) wird Ammoniakgas als Katalysator benutzt; man erhitzt die Substanz in einem Ammoniakgas enthaltenden Wasserstoffstrom und erhält die entsprechenden Ammoniumhalogenide.

TER MEULEN (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1922**, 112) verwendet platinierten Asbest, um an diesem im Wasserstoffstrom die Schwefelverbindungen zu Schwefelwasserstoff zu hydrieren.

Organische Arsenverbindungen werden im Wasserstoffstrom an erhitztem Asbest in Arsenwasserstoff übergeführt und und in letzterem das Arsen elementar bestimmt (MARSHsche Probe).

2. Nach COQUILLON, CL. WINKLER, DREHSCHMIDT u. a. macht man von der katalytischen Wirkung erhitzter Platinmetalle bei der vollständigen oder fraktionierten Verbrennung in der Gasanalyse (schlagende Wetter, Leuchtgas) Gebrauch, ferner auch zur Bestimmung von Wasserstoffgas, indem man dieses durch kolloides Palladiumhydrosol absorbiert und katalytisch damit schon bei gewöhnlicher Temperatur pikrinsaures Natrium reduziert (PAAL, HEMPEL, BRUNCK; Literatur vgl. WOKER l. c. II [1], S. 335–342). FLEISSNER (Bergbau u. Hütte **1916**, 129) verwendet statt Natriumpikrat als zu reduzierenden Zusatz Natriummolybdat, wobei Anwesenheit von Wasserstoff bereits qualitativ durch blauen Farbumschlag nachgewiesen wird. BOSSHARDT und FISCHLI (*Ztschr. angew. Chem.* **1915**, 365) verwenden statt des teuren Palladiumsols einen besonders hergestellten Nickelkatalysator, mit welchem sie den Wasserstoff quantitativ an Natriumoleat in wässeriger Lösung anlagern. K. A. HOFMANN (*B.* **49**, 1650 [1916]) bestimmt Wasserstoff gasanalytisch, indem er das Gas durch Natriumchloratlösung unter dem katalytischen Einfluß von Palladium und Osmiumtetroxyd oxydiert. Zugleich weist er auf den hemmenden Einfluß von Spuren von Kohlenoxyd (Negative Katalyse s. u.) bei dieser Reaktion hin (ebenda 1663). FR HEIN und W. DANIEL (*Ztschr. anorgan. Chem.* **181**, 78–82 [1929]) benutzen in ähnlicher Weise *konz.* Kaliumpermanganatlösung, welche zur katalytischen Beschleunigung der Wasserstoffabsorption mit 0,06 *Mol.* Silbernitrat versetzt ist.

RIDEAL und TAYLOR (*E. P.* 134243 [1918]) empfehlen als Kontakte zur Verbrennung von Kohlenoxyd mit Luft: Eisen-, Chrom- oder Ceroxyde. CHEM. TECHN. REICHSANSTALT, Berlin (*Brennstoff-Chem.* **10**, 389 [1929]), verwendet wie viele andere (vgl. unter anderen YENSEN, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **37**, 227 [1920]) Kupferoxyd, welches jedoch zur Erhöhung der Wirksamkeit auf Quarz als Kontaktträger aufgetragen ist. H. TROPSCH und E. DITTRICH (*Brennstoff-Chem.* **6**, 169 [1925]) benutzen zur katalytischen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff verkupferten Asbest.

Die unter dem Namen Hopcalit für Kohlenoxydgasschutzmasken verwendeten Oxydmischungen, welche das Kohlenoxyd mit der eingeatmeten Luft bereits bei Zimmertemperatur katalytisch zu Kohlensäure verbrennen, bestehen aus Mangansuperoxyd und Kupferoxyd, ev. unter Zusatz von Kobalt- und Silberoxyd (s. S. 453) (AUER-GESELLSCHAFT, Berlin; F. WIRTH, Die Gasmaske **1**, 2–3), werden auch gasanalytisch zur Bestimmung von Kohlenoxyd benutzt: KATZ und FREVERT, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 1215. Beim Nachweis von Kohlenoxyd durch Oxydation mittels Jodpentoxyds (Hoolamit) setzt WOLFF (*D. P. a.* W. 74783, Kl. 121 [1927]) Platinschwamm als Katalysator hinzu; HOFMANN (*D. R. P.* 307614 [1916]) verwendet Chromtrioxyd mit Zusatz von Quecksilberoxyd. Auch die katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mittels Wasserstoffs zu Methan bei Gegenwart

[1] J. R. HUFFMANN und B. F. DODGE, *Ind. engin. Chem.* **21**, 1056 [1929]; SMITH und HAWK, *Journ. physical Chem.* **32**, 415 [1928]; SMITH und BRANTING, *Journ. Amer. chem. Soc.* **51**, 134 [1929]; CRYDER und FROLICH, *Ind. engin. Chem.* **21**, 867 [1929]; FROLICH, DAVIS und FENSKE, ebendort S. 109. — [2] Da ja in diesem Falle bei der Gleichgewichtskonzentration gerade die Zersetzungsprodukte in analytisch bequem nachweisbarer Menge geliefert werden. — [3] Bearbeitet von R. LUCAS.

von Nickel wird zu gasanalytischen Bestimmungen benutzt (LARSON und WHITTAKER, *Ind. engin. Chem.* **17**, 317 [1925]). SCHUFTAN (*Ztschr. angew. Chem* **39**, 276 [1926]) setzt dem Nickelkatalysator 15% Aluminiumoxyd hinzu.

Auch bei der gasanalytischen Bestimmung ungesättigter Kohlenwasserstoffe spielt die katalytische Hydrierung mittels Platin- oder Palladiummohrs eine Rolle insofern, als sie dadurch in gesättigte übergeführt und durch Kondensation bei tiefer Temperatur entfernt und gemessen werden (WOLLERS, *Stahl u. Eisen* **42**, 1449 [1922]). Zur Absorption von Äthylen wird *konz.* Schwefelsäure durch Zusatz von Vanadinsäure oder Uranylsulfat (LEBEAU und DAMIENS, *Compt. rend Acad. Sciences* **156**, 557 [1913]) oder Silbersulfat (GLUUD und SCHNEIDER, *B.* **57**, 254 [1924]) oder Silber- — Nickelsulfat (H. TROPSCH und E. DITTRICH, *Brennstoff-Chem.* **6**, 169 [1925]) aktiviert.

Bei der Bestimmung nitroser Gase mittels Zinnchlorürs zeigte sich ein bemerkenswerter katalytischer Einfluß der ersteren dergestalt, daß das Reduktionsmittel befähigt wurde, leichter und mehr Sauerstoff aufzunehmen, als es ohne Gegenwart nitroser Gase der Fall wäre (F. RASCHIG und W. PRAHL *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 253 [1929]). Zum Nachweis geringer Mengen von Stickoxyd in Koksofengasen bedient sich SCHUFTAN (*Ztschr angew. Chem.* **42**, 757 [1929]) einer katalytischen Hydrierung, d. h. Überführung in Ammoniak mittels Kupfers.

3. Bei der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL wirken oft geringe Zusätze von Quecksilber-, Kupfer-, Platin- oder Molybdanverbindungen nach WILFARTH u. a. katalytisch günstig auf die Oxydation der organischen Stoffe durch die *konz.* Schwefelsaure (Literatur vgl. BREDIG und J. W. BROWN, *Ztschr. physikal. Chem.* **46**, 502 [1903]).

4. Die katalytische Wirkung von Mangansuperoxyd, kolloidalen Metallen u. s. w. auf die Abspaltung von Sauerstoffgas aus dem Wasserstoffsuperoxyd kann (nach EBELL) zur gasometrischen Bestimmung des letzteren dienen (WOKER, l. c. S. 349).

5. Bei der Titration von Wasserstoffsuperoxyd oder Oxalsäure in schwefelsaurer Losung mit Permanganat empfiehlt sich der vorherige Zusatz einer Spur Mangansalz zur Saure (KESSLER, ENGEL, SKRABAL, MANCHOT), weil dieses die zuerst nur sehr langsame Umsetzung mit Permanganat von vornherein durch Bildung eines sog. Primäroxyds, d. h. eines instabilen mittleren Manganoxyds als Zwischenstufe, autokatalytisch sehr beschleunigt (vgl. Autokatalyse, S. 681; Literatur: H BECKURTS, Die Methoden der Maßanalyse, S. 612, 831, Braunschweig 1913; A SKRABAL, Die induzierten Reaktionen, Stuttgart 1908).

6. Wasserstoffsuperoxyd und Jodid wirken nur langsam aufeinander ein (NOYES und SCOTT, *Ztschr. physikal. Chem.* **18**, 118 [1895]; **19**, 102 [1896]). Durch Zusatz von Kupfer- und Ferrosalzen (TRAUBE, *B.* **20**, 1062 [1884]) und besonders von Molybdän- und Wolframsaure (BRODE, *Ztschr. physikal. Chem.* **37**, 257 [1901]) kann die Reaktion so beschleunigt werden, daß sie als Bestimmungsmethode für Wasserstoffsuperoxyd Anwendung finden kann (vgl. auch KOLTHOFF, Maßanalyse I, 141 [1927]). Ebenso beschleunigt Molybdänsäure die Reaktion zwischen Bromat bzw. Chlorat, Jodid und Saure (KOLTHOFF l. c); doch ist diese Reaktion analytisch weniger verwendbar, da sie mit einer induzierten Luftoxydation verbunden ist.

Die katalytische Wirkung von Thiosulfat auf Lösungen von Natriumazid und Jod-Jodkalium (RASCHIG, *B.* **48**, 2088 [1915]) kann zum Nachweis von Thiosulfat dienen (FEIGL, *Ztschr. analyt. Chem.* **74**, 369 [1928]) Während die Lösungen allein gar nicht aufeinander einwirken, tritt bei Gegenwart von Thiosulfat stürmische Stickstoffentwicklung ein unter Verbrauch von Jod. Die gleiche Wirkung besitzen auch Alkalisulfide.

7. Zum Zwecke der oxydimetrischen Titration von Eisensalzen kann man ihre Reduktion vorteilhaft katalytisch mit Palladiumwasserstoff anstatt mit Zink vornehmen (GINTL, *Ztschr. angew. Chem.* **15**, 431 [1902]).

Bekanntlich kann man Ferrosalzlösungen nicht ohne weiteres in salzsaurer Lösung mit Permanganat titrieren, weil dieses unter der „induzierenden“ Wirkung des Ferrosalzes (vermutlich durch vorübergehende Bildung eines „Primaroxyds“ des Eisens [MANCHOT]) auch die Salzsäure oxydiert. Das laßt sich aber nach KESSLER durch Zusatz von Manganosalzen vermeiden, indem diese die Reaktion zwischen Permanganat und Ferrosalz ebenfalls unter Bildung von Zwischenoxyden des Mangans sehr bedeutend vor der anderen unerwunschten Salzsäurereaktion katalytisch beschleuigen und so in den Vordergrund drängen (Literatur vgl. BECKURTS, l. c. S. 536 ff, 550).

Bei der Bestimmung des Mangans nach H. PROCTER SMITH (TREADWELL II, 530 [1927]) durch Oxydation zu Permanganat mit Ammonpersulfat dient Silbernitrat als Katalysator.

8. Pyridin dient als Beschleuniger bei der thermometrischen Titration von Acetanhydrid mit Anilin in Gegenwart starker Sauren (TAKAYUKI und SOMIYA, Proc. Imp. Acad. Tokyo **5**, 34 [1929]) Das Ferment der Sojabohne, die Urease, spaltet Harnstoff in Ammoniak und Kohlensäure (LOVGREN, *Biochem. Ztschr.* **119**, 215 [1921]), was zur Bestimmung von Harnstoff benutzt wird.

9. Zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration wurde früher eine Reihe von Methoden benutzt, welche auf der Proportionalitat zwischen Wasserstoffionengehalt und katalytischer Wirkungsgeschwindigkeit z B. bei der Zuckerinversion oder der Essigesterspaltung oder nach einem Vorschlage BREDIGs bei der Diazoessigesterzersetzung in wässeriger Lösung beruhen (ARRHENIUS, OSTWALD, BREDIG und W. FRAENKEL, vgl. W. NERNST, Theor. Chemie, 7. Aufl, Stuttgart, S 583; W. FRAENKEL, *Ztschr. physikal. Chem.* **60**, 211 [1907]). Diese Verfahren sind aber heute durch die genaueren kolorimetrischen und potentiometrischen p_H-Bestimmungsmethoden überholt.

10. Auch „negative“ Katalysen können zu analytischen Messungen benutzt werden. So lassen sich Spuren von Wasser im absoluten Alkohol bestimmen durch die Verzögerung, welche sie bei der katalytischen Veresterung von Carbonsauren (H. GOLDSCHMIDT und E. SUNDE, Internat. Kongr. f. angew. Chem. Rom 1906; *B.* **39**, 711 [1906]) oder bei der katalytischen Umsetzung des Diazoessigesters mit dem Alkohol unter dem Einfluß von Sauren bewirken (BREDIG und W. FRAENKEL, *B.* **39**, 1755 [1906]; W. MILLAR und W. BRAUNE, *Ztschr. physikal. Chem.* **85**, 129, 170 [1913]).

Ebenso können äußerst geringe Spuren von Wasser in *konz* Schwefelsäure bestimmt werden durch ihre stark verzögernde Wirkung auf die Zersetzung der Oxalsaure (BREDIG, *Ztschr. angew. Chem.* **19**, 367 [1906]; *Ztschr Elektrochem.* **12** 459 [1906], D. M. LICHTY, *Journ. physical Chem.* **11**, 225 [1907]).

11. Den stark verzogernden Einfluß, welchen Mannit und gewisse organische Stoffe, wie Benzylalkohol, Glycerin u. a. auf die Oxydationsgeschwindigkeit von wässerigen Bisulfitlösungen an der Luft ausüben, kann man gelegentlich benutzen, um diese haltbar zu machen (L. BIGELOW, *Ztschr. physikal. Chem* **26**, 493 [1898]); YOUNG, *Amer. Chem. Journ.* **23**, 119, 450 [1901]; **24**, 297 [1902]) Den verzögernden Einfluß, welchen Spuren von Kohlenoxyd auf die Platin-Osmiumsäurekatalyse bei der Oxydation von Wasserstoff mit Natriumchloratlösung ausuben (K. A. HOFMANN, *B.* **51**, 837 [1918]), kann man zum Nachweis von Kohlenoxyd benutzen.

Beim gerichtlich-chemischen Nachweis von Phosphor nach der Leuchtmethode von MITSCHERLICH und bei der Sauerstoffabsorption mit der Phosphorpipette in der Gasanalyse muß bekanntlich berücksichtigt werden, daß die Oxydation und damit auch das Leuchten der Phosphordampfe und die Sauerstoffabsorption schon durch Spuren mancher organischer Stoffe (Äthylen, Terpentinöl, Jodäthyl u. s. w.) verhindert wird (HEMPEL, CENTNERSZWER, *Ztschr. physikal. Chem.* **26**, 21 [1898]; Literatur vgl. WOKER, l. c. II, S. 538–545).

Allgemeines zur Katalyse. Seit Erkenntnis der gemeinsamen Eigenart katalytischer Vorgänge hat es nicht an Deutungsversuchen dieser für anorganische und organische Reaktionen sowie für die Lebensvorgänge so bedeutsamen Erscheinungen gefehlt. Gegenüber dem so weit ausgedehnten Tatsachengebiet haben indes verschiedene Theorien, zumal wenn sie nur auf Grund von Einzelergebnissen entworfen wurden, völlig versagt[1]. Bisher hat sich dem reichen Tatsachenmaterial am besten angepaßt und auch bei allen näher geklärten Sonderfällen bewährt die sog. Zwischenreaktionstheorie der Katalyse[2].

Die Zwischenreaktionstheorie.

In ihrer breitesten Form sagt sie aus, daß die Wirkungsweise der Katalysatoren auf ihrer vorübergehenden Beteiligung am chemischen Geschehen beruht. Durch ihren Eintritt in das chemische Wechselspiel und das wieder erfolgende Ausscheiden wird dabei der Eindruck erweckt, als seien sie an der Bruttoreaktion unbeteiligt. Zu spezielle Vorstellungen oder zu enge Annahmen über die Art der Reaktionsbeteiligung der Katalysatoren verbieten sich schon deshalb, weil es in der Regel nicht möglich ist, die intermediär entstehenden stofflichen Zusammenlagerungen aus Katalysator und Reaktionspartnern als wohldefinierte, dem Chemiker vertraute „Verbindungen" zu identifizieren oder gar präparativ zu gewinnen. Vielmehr treten jene Zwischengebilde gewöhnlich nur in so minimalen Mengen und so labiler Form auf, daß nur mittelbar auf ihre Existenz geschlossen werden kann, oder es auch ganz besonderer, der „klassischen Chemie" fernerliegender Methoden bedarf, um sie nachzuweisen. Zweifellos entstehen jene „Zwischengebilde" durch chemische Affinitätskräfte, und die in ihnen eingefangenen Moleküle der Reaktionsteilnehmer erleiden chemische Veränderungen[3] meist an ganz bestimmten Stellen, womit auch eine Änderung ihrer Reaktionsfähigkeit verknüpft ist. Oder molekularphysikalisch ausgedrückt: Es wird bei der Zusammenlagerung des Katalysators mit dem oder den Reaktionspartnern deren inneratomarer (intramolekularer) Zusammenhang spezifisch verändert[4].

Dabei ist es im Prinzip belanglos, ob diese chemische (molekularphysikalische) Beeinflussung des Substratmoleküls nur während äußerst kurzer Zeit, z. B. nur während der Dauer eines „Zusammenstoßes" beider Molekülarten eintritt und also die Lebensdauer des Zwischenstoffes ungemein klein ist, oder ob die Änderung

[1] Vgl. z. B. die Zusammenstellung in G. WOKER, „Die Katalyse". Stuttgart 1910. — [2] Vgl. z. B. WI. OSTWALD, *Ztschr. Elektrochem.* **7**, 955 [1901]; E. ABEL, ebenda **19**, 933 [1913] und dort zitierte Literatur; A. SKRABAL, *Monatsh. Chem.* **51**, 93 [1929]; A. MITTASCH, *B.* **59**, 13 [1926]; vgl. auch schon A. HORSTMANN, GRAHAM OTTOS Lehrbuch der Chemie, 2. Abtlg. Theoret. Chem. **1885**, S. 358 ff. — [3] Vgl. z. B. R. WILLSTATTER, *Osterr. Chemiker-Ztg.* **32**, Nr. 13 [1929]. — [4] Man spricht dabei auch von „Verzerrungen" der Molekule im Kraftfeld des Katalysators: F. RASCHIG, *Ztschr. angew. Chem.* **19**, 1748, 2083 [1906], F. HABER, *Naturwiss.* **10**, 1048 [1922]; *Ztschr. Elektrochem.* **35**, 533 [1929]; von Dissoziationen: M. POLANYI, ebenda **26**, 161, 370 [1920], **27**, 149 [1921]; **35**, 561 [1929]; von einer „dislocation moléculaire": J. BOESEKEN, Trans. Faraday Soc. **24**. 611 [1928].

in den Bindungsfestigkeiten des reagierenden Moleküls durch die spezifischen Kraftfelder einer dieses adsorbierenden, festen Katalysatoroberfläche erfolgt, oder ob sie endlich durch beständigeren Zusammenschluß mit einem Katalysatormolekül zu einer Art stabilerer „Komplexverbindung“ zustande kommt. Diese Einzelheiten sind nur für die Kinetik, d. h. die Geschwindigkeitsverhältnisse der katalysierten Reaktion von Bedeutung. Für die Herbeiführung einer Katalyse, d. h. für Geschwindigkeitserhöhung und spezifische Lenkung einer Reaktion genügt es an sich, daß überhaupt Gebilde der geschilderten Art intermediär entstehen.

Diese Deutung der katalytischen Phänomene als Zwischenreaktionen im weitesten Sinn umschließt von den bisher aufgestellten speziellen Hypothesen die der Bildung chemisch wohldefinierter Zwischenverbindungen[1] aus Katalysator und Substrat sowie die zur Veranschaulichung heterogen katalysierter Gasreaktionen entwickelte Auffassung einer spezifischen, der chemischen Vereinigung nahestehenden Adsorption[2], nicht dagegen jene Vorstellungen, welche ohne die Annahme einer chemischen Mitwirkung des Katalysators auszukommen suchen. Gerade letztere sind nämlich mit den heutigen experimentellen Erfahrungen nicht mehr in Einklang zu bringen, so z. B. die Strahlungshypothese, nach welcher der Katalysator das Reaktionssystem durch Strahlung oder ähnliche Fernwirkungen[3] beeinflussen soll; oder die auf grob physikalischen Bildern fußenden Annahmen, daß eine bloße Verdichtung[4] der reagierenden Moleküle am Katalysator als alleinige Ursache der Reaktionsbeschleunigung anzusehen sei, oder auch daß der Katalysator besondere Schwingungen der an ihn gelagerten Moleküle der Reaktionsteilnehmer verursache[5].

Reaktionsbeschleunigung und Reaktionslenkung über die Zwischenstoffe.

Wie kommt es nun, daß eine Reaktion über Zwischengebilde aus Katalysator und Substrat, also auf einem Umweg, rascher und oftmals bevorzugt nach einer ganz bestimmten Richtung zu verlaufen vermag? Zur Beantwortung dieser Frage muß kurz auf die allgemeine Theorie chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten eingegangen werden[6]. Der Versuch erweist, daß in der überwiegenden Mehrzahl chemischer Umsetzungen das gegenseitige Zusammentreffen[7] der am Umsatz beteiligten Moleküle (Zusammenstoß im Gasraum, in Flüssigkeiten) noch keineswegs hinreicht, um jedesmal Reaktion herbeizuführen. Vielmehr zeigt sich, daß neben dem Zusammentreffen der Moleküle das Vorhandensein eines gewissen Energieüberschusses der zusammentreffenden Reaktionspartner zur Herbeiführung eines chemischen Elementaraktes[8] nötig ist; vor allem folgt dies aus der starken Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit[9]. Dies erscheint auf den ersten Blick verwunderlich. Sollte man doch meinen, daß Reaktionen, vor allem exotherme, bei gegebener Gelegenheit ohne weiteres freiwillig erfolgen. Der tiefere Grund zu dieser ganz allgemeinen Erscheinung liegt darin, daß der chemischen Betätigung

---

[1] Zum Beispiel SABATIER, S 45, 46, 49, 57, 300 — [2] J. LANGMUIR, *Proceed Roy. Soc. London* A **108**, 105 [1925]; H. S. TAYLOR, *Journ. physical Chem* **28**, 897 [1924]; **30**, 145 [1926]; K. RIDEAL, Deuxième Cons. SOLVAY 45 H [1926]; H. S. TAYLOR und K. RIDEAL, Catalysis in Theory and Practice. 2. Aufl. [1926]. — [3] W. Mc. LEWIS, Philos. Mag. **39**, 26 [1920]; G. PERRIN, Trans Faraday Soc. **17**, 546 [1922[; G N LEWIS und D. F. SMITH, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **47**, 1508 [1925]; R C. TOLMAN, Journ. Franklin Inst. **203**, 311 [1927]; Chr. WINTER, *Ztschr. physikal. Chem.* **100**, 566 [1921]. — [4] Nach DOEBEREINER [um 1820]. — [5] Nach J. LIEBIG und C. NAEGELI, s. dazu G. WOKER, Die Katalyse; I. Allgemeiner Teil, S. 49 ff. — [6] Naheres vgl z. B. C. N. HINSHELWOOD, „Reaktionskinetik gasformiger Systeme“ (ubersetzt und erweitert von E. PIETSCH und G. WILKE, Akad. Verlagsges. Leipzig 1928); K. F. HERZFELD, *Ann. Physik* **59**, 635 [1919]; Ztschr. Physik **8**, 132]1922]. — [7] Die Zahl derartiger Zusammenstöße ist, wenigstens in Gasen, aus der experimentell vielfach bestatigten kinetischen Gastheorie genau errechenbar. — [8] Das heißt zur jeweiligen Umsetzung von Einzelmolekülen — [9] Sv. ARRHENIUS, *Ztschr. physikal. Chem.* **4**, 226 [1889]; M. TRAUTZ, *Ztschr. Elektrochem.* **15**, 692 [1909]; K. F. HERZFELD, *Ann. Physik* **59**, 635 [1919]; Phys. Ztschr. **22**, 186 [1921]; **23**, 95 [1922].

fast aller Moleküle gewisse Hemmungen entgegenstehen[1]. Wäre dies nicht der Fall, so würden sich alle im thermodynamischen Sinn freiwilligen Reaktionen blitzschnell vollziehen; es würden also z. B. sämtliche organische Substanzen an der Luft spontan zu Kohlensäure verbrennen und somit nicht existenzfähig sein. Zur Überwindung dieser Hemmungen ist eben jener Energieüberschuß, die sog. Aktivierungsenergie, nötig. Je größer diese, um so geringer ist die Geschwindigkeit der betreffenden Reaktion.

Bei den katalytischen Prozessen ist nun die Reaktionsmöglichkeit dadurch erheblich gesteigert, daß in den mit dem Katalysator zusammengeschlossenen Molekülen der Reaktionsteilnehmer jene der chemischen Betätigung entgegenstehenden Hemmungen ganz erheblich vermindert sind. Dies liegt daran, daß bestimmte Atome oder Atomgruppen des Substratmoleküls durch besonders starke Affinität zu solchen des Katalysators im entstehenden Zwischengebilde eine Lockerung gegenüber dem restlichen Teil des Moleküls erfahren; d. h. es kommt zu einer spezifischen Schwächung der Festigkeit gewisser Bindungen[2]. Waren diese Bindungen reaktionshemmend, so ist dem Aktivierungsvorgange gewissermaßen schon vorgearbeitet, und es bedarf nur noch einer geringeren Zusatzenergie[3], um das derart gelockerte Molekül in Reaktion zu bringen. Es ist auch verständlich, daß die gleichen Ausgangsstoffe an verschiedene Katalysatoren sich ganz verschiedenartig anzulagern vermögen, so daß jeweils verschiedene Stellen der Substratmoleküle gelockert und für chemischen Angriff bloßgelegt werden, ein für die technische Katalyse als „Reaktionslenkung" bedeutsames Phänomen. Diese auswählende Aktivierung einzelner Bindungen oder Schwingungsfreiheitsgrade der reagierenden Moleküle am Katalysator ist energieökonomisch weit günstiger als eine thermische Aktivierung des freien Moleküls, bei der wahllos alle Bindungen bzw. Freiheitsgrade Energie empfangen, bevor auf eine einzelne der zum Zustandekommen der Reaktion ausreichende Energiezuwachs entfällt[4].

Außer dieser Erniedrigung der Reaktionshemmungen dürften noch andere Effekte dazu beitragen, die Ausgangsstoffe in ihrer Bindung an den Katalysator chemischer Umwandlung zugänglicher zu machen als im freien Zustande, wie: Ermöglichung einer besseren Ableitung der entstehenden Reaktionswärme bei exothermen

---

[1] Diese Hemmungen beruhen darauf, daß die Festigkeit gewisser Bindungen in den reagierenden Molekülen einer leichten chemischen Änderung, z. B. dem Umklappen in Isomere, der Vereinigung mit anderen Molekulen u. s. w. vorbeugt, obwohl der dadurch herbeigefuhrte Zustand unter Umständen stabiler ware als der Ausgangszustand. Zur Auslösung des chemischen Geschehens ist also eine vorubergehende Lockerung dieser hemmenden Bindungen notwendig. — [2] Es sei hier nur erinnert an die aus der organischen Chemie wohlbekannte Tatsache einer Erhöhung der Reaktionsfahigkeit gewisser Molekülstellen durch Einführung bestimmter Substituenten, also „chemische Beanspruchung" an anderen Molekülstellen. Treten derart reaktionserleichternde Substituenten bzw. komplex gebundene Fremdmoleküle nur vorübergehend mit dem Substrat zusammen („Nebenvalenzwirkung"), so liegt Katalyse vor. Nahere die Energiebilanz derartiger Vorgange diskutierende Betrachtungen für die Lockerung zweiatomiger Moleküle an Grenzflächen hat M. POLANYI (*Ztschr. Elektrochem.*, **27**, 146 [1921]), entwickelt. — [3] Die katalysierte Reaktion hat eine kleinere Aktivierungsenergie notig als die unkatalysierte (vgl verschiedene Falle bei C. N. HINSHELWOOD, l. c., G. M. SCHWAB und E. PIETSCH, *Ztschr. physikal. Chem.* **121**, 189 [1926]; N. ZELINSKY und PAWLOW, *B.* **56**, 1249 [1923]; **57**, 669 [1924]; N. ZELINSKY und A. BALANDIN, *Ztschr. physikal. Chem.* **126**, 267 [1927]; A. BALANDIN, ebenda **33**, 167 [1929] u. a.). Mit fallender Aktivierungsenergie E steigt — unter sonst gleichen Bedingungen — die Reaktionsgeschwindigkeit V sehr steil an ($ln\ ^1/_V$ ist proportional E). — [4] C. N. HINSHELWOOD, l. c. Über die Gesetzmäßigkeiten, welche die Aufteilung der Gesamtenergie eines Moleküls auf seine einzelnen Freiheitsgrade (darunter auch die einzelnen chemischen Bindungen) regelt, besonders auch darüber, inwieweit diese Aufteilung zeitlichen Schwankungen unterworfen ist, vgl. M. POLANYI, Ztschr. Physik **1**, 337; **2**, 90; **3**, 31 [1920]. LINDEMANN, Trans. Farad. Soc. **17**, 598 [1922]; LINDEMANN und HINSHELWOOD, *Proceed. Roy. Soc. London* A **113**, 230 [1926]; **114**, 341 [1927]; HINSHELWOOD und THOMPSON, ebenda A **113**, 221 [1926], sowie O. K. RICE, Réunion Intern. de Chimie Physique Paris **1928**, 298, und die dort zitierte Literatur (RICE, RAMSPERGER, KASSEL), darunter: RICE, Proc. Nat. Acad. of Science **14**, 13, 118 [1928], RICE und RAMSPERGER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **49**, 1617 [1927]; **50**, 617 [1928]; KASSEL, *Journ. physical Chem.* **32**, 225 [1928]; *Journ. Amer. chem. Soc.* **50**, 1344 [1928].

Umsetzungen[1]), günstige räumliche Orientierung der reaktionsbereiten Molekülteile[2] und längeres Verharren dieser Teile im aktivierten, reaktionsfähigen Zustande. Doch bleiben die hier genannten Effekte in der Regel von untergeordneter Bedeutung neben der durch den Katalysator bewirkten Erniedrigung der Aktivierungsenergie.

Damit nun eine Katalyse und nicht etwa die Bildung eines stabilen Produktes aus Katalysator und Reaktionsteilnehmern zustande kommt, ist es wesentlich, daß die beim Lockerungsvorgang des Substratmoleküls besonders innig mit dem Katalysator verknüpften Atome bzw. Molekülteile unter den Bedingungen des katalytischen Prozesses als solche oder auch nach einer sekundären chemischen Veränderung wieder vom Katalysator freigegeben werden. Daher der empirische Befund, daß allzu stabile Vereinigung eines Stoffes mit den Ausgangssubstanzen ihn zum Katalysator untauglich macht: so sind z. B. *Al*-, *Mg*- oder *Li*-Metall, die sich leicht mit N_2 zu stabilen Nitriden vereinigen, ungeeignete Katalysatoren für die NH_3-Synthese. Beispiele für den Nachweis von Zwischenverbindungen als Träger des katalytischen Geschehens vgl. S. 468 und 479.

Auswahlmöglichkeit von Katalysatoren nach theoretischen Gesichtspunkten.

Zu einer zielsicheren Lösung der für die technische Praxis katalytischer Reaktionen vordringlichsten Frage nach den geeignetsten Katalysatoren für erwünschte chemische Umsetzungen fehlt aber heute noch, wie schon erwähnt, jeder zuverlässige Angriffspunkt. Diese Frage stellt uns vor das Problem, welche chemischen Stoffe[3] bei Zusammenlagerung mit den Molekülarten der Reaktionsteilnehmer die oben geschilderte „auflockernde“ Wirkung auf deren inneren Zusammenhang ausüben, ohne daß dabei allzu stabile Verbindungen entstehen. Voraussagen darüber sind ebenso schwierig, ja noch schwieriger[4] zu machen also solche „normaler“ chemischer Wechselwirkungen. Solange die molekularphysikalische Forschung noch nicht dazu imstande ist, die gewöhnlichen chemischen Reaktionen rechnerisch aus einer quantitativen Kenntnis der Atom- und Molekularkräfte und der Gesetzmäßigkeit ihrer zeitlichen Betätigung abzuleiten[5], ist es zweifellos erst recht verfrüht, an Stelle des empirischen Suchens die bestgeeigneten Katalysatoren für erwünschte Reaktionen „errechnen“ zu wollen. Immerhin können aber bei ihrer Auswahl gewisse empirische Regeln über die spezifische Wirksamkeit von „Katalysatorenklassen“[6] behilflich sein. Jedoch ist bei einer solchen mehr gefühlsmäßigen Methode des Aufsuchens von Katalysatoren dringend vor einer allzu hohen Bewertung von Analogieschlüssen zu warnen: Die besonders verwickelten, im einzelnen stets unbekannten Zwischen-, Folge- und Nebenreaktionen, aus denen sich der katalytische Bruttoeffekt zusammensetzt, sowie die nicht abschätzbaren, bei der „Aktivatorwirkung“ noch zu erwähnenden Affinitätsverhältnisse bei Mehrstoffkatalysatoren, endlich die Verschiedenheit in der Leistung vieler Kontaktsubstanzen je nach der Art ihrer Bereitung, vermindern die Treffsicherheit derartiger Überlegungen ganz erheblich und stellen den nach Katalysatoren Spürenden stets vor neue Überraschungen[7].

[1] F. K. HERZFELD, Ztschr. Physik 8, 182 [1922], *Ztschr Elektrochem.* 25, 301 [1919], M. POLANYI und E WIGNER, Ztschr Physik 33, 429 [1925], M. BORN und J FRANK, ebenda **31**, 411 [1925]; *Ann Physik* **76**, 225 [1925]. — [2] Vgl. z. B. H. R KRUYT, *Ztschr Elektrochem* **53**, 529 [1929] und dort zitierte Literatur — [3] Dabei spielt, wenigstens bei festen Katalysatoren, auch noch deren physikalische Beschaffenheit (vgl. weiter unten) eine oft ausschlaggebende Rolle. — [4] Die erhohte Schwierigkeit beruht auf der Undefinierbarkeit und besonderen Labilitat, die jene Zwischengebilde gegenuber den Produkten normalen chemischen Umsatzes aufweisen — [5] Die im Anschluß an die neuere Quantenmechanik entwickelten Vorstellungen uber das Wesen der chemischen Bindung sind vorlaufig erst an den allereinfachsten Beispielen prufbar; uber Ansatze zu einer Anwendung dieser Theorien auf Aktivierungsprozesse, Reaktionsgeschwindigkeiten und Katalyse vgl F. HABER, *Ztschr Elektrochem* **35**, 533 [1929]; F LONDON, ebenda **35**, 552 [1929]; M. BORN und. J FRANK, Abhandl Ges Wiss Gottingen, **II**, **1930**, 77 — [6] Vgl hierzu die Zusammenstellung auf S 454 ff. — [7] Es sei hier die Mahnung von A. MITTASCH zitiert, „neben dem Wahrscheinlichen stets auch das Unwahrscheinliche beim Aufsuchen von Katalysatoren zu erproben“.

So hinkt also die wissenschaftliche Erkenntnis der katalytischen Vorgänge noch beträchtich den praktisch-technischen Erfolgen auf diesem Gebiete nach, und es muß vorerst noch das Ziel der theoretischen Forschung sein, den Mechanismus empirisch aufgefundener, typischer Katalysen in ihrem Chemismus und ihrer Kinetik bestmöglich aufzuklären, um die Vorarbeit für eine umfassende katalytische Theorie der Zukunft zu leisten.

Kinetische Verhältnisse, Charakter und Menge der Zwischenstoffe aus Katalysator und Substrat.

Im allgemeinen ist die Kinetik katalytischer Reaktionen außergewöhnlich kompliziert. Neben den einander ablösenden, oft sich auch verzweigenden und dann parallel geschalteten chemischen Teilprozessen der Bruttoreaktion sind auch die Geschwindigkeiten rein physikalischer Vorgänge (Stoßzahlen zwischen Molekülen, Zu- und Abtransport von Ausgangs- und Endstoffen zum Katalysator, Diffusionsvorgänge u. s. w.[1]) oft von beherrschendem Einfluß auf das Tempo des Gesamtvorgangs[2]. Der langsamste Vorgang in einer Reihe aufeinanderfolgender Prozesse bestimmt bekanntlich deren Gesamtgeschwindigkeit. Auf Grund dieser Gesetzmäßigkeit gelingt oft eine kinetische Analyse, welche dann Aufschluß gibt, ob die bei Teilreaktionen entstehenden Zwischengebilde aus Katalysator und Substrat bis zu erheblichen Konzentrationen angestaut werden (bei rascher Entstehung und langsamem Folgeumsatz) oder infolge äußerst geringer Lebensdauer jeweils nur in minimalen Mengen zugegen sind. Oft bewirkt schon die Bildung winziger Mengen derartiger, unter vorübergehender Beteiligung des Katalysators entstehender Träger des Reaktionsgeschehens außerordentliche Steigerungen der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies liegt an dem enorm raschen Wechsel zwischen Entstehung und Zerfall derartiger intermediärer Gebilde, der verursacht wird durch die außerordentlich hohe Zahl der Molekülzusammenstöße und die bisweilen ungemein rasche Umwandlung der Zwischengebilde unter Wiederfreiwerden des Katalysators.

Umsetzung großer Substanzmengen durch relativ kleine Katalysatormengen.

Es handelt sich hier um die Tatsache, daß schon minimale Mengen katalysierender Substanz sehr große bis praktisch unbegrenzt große Mengen chemischer Stoffe zur Umwandlung oder rascheren Umwandlung veranlassen können[3]. Diese auch vom Standpunkt der Stofferspamis für technische Katalysen sehr bedeutsame Erscheinung tritt zunächst besonders klar bei homogenen Umsetzungen, vor allem in Lösungen, zutage, da dort die Menge der katalytisch wirkenden Substanz ohne weiteres gut definiert ist.

Einige Beispiele mögen dies erläutern:

Als gasförmiger Katalysator laßt im alten Bleikammerprozeß eine gegebene Menge von Stickoxyden eine außerordentlich vielmal großere Menge von Schwefelsaure aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff rasch entstehen; ja theoretisch ist die Menge so erzeugter Schwefelsaure unendlich groß im Ver-

[1] Auf den geschwindigkeitsbestimmenden Einfluß physikalischer Vorgange bei heterogenen Umsetzungen hat insbesondere W. NERNST nachdrucklich hingewiesen; vgl z. B W. NERNST, Theoret Chemie, 11.–15. Aufl. [1926]; ferner die Ergebnisse von E BRUNNER, *Ztschr. physikal. Chem.* **47**, 56 [1904]; H. HEYMANN, ebenda, **81**, 204 [1913]; M. BODENSTEIN und E. FINK, ebenda, **60**, 1 [1907]; STOCK und BODENSTEIN, *B.* **40**, 570 [1907]. — [2] Eingehende Studien uber die Kinetik zusammengesetzter Reaktionen stammen unter anderen von R WEGSCHEIDER, *Ztschr physikal. Chem.* **34**, 290 [1900]; **35**, 513 [1900]; **36**, 543 [1901]; A. SKRABAL, *Monatsh Chem.* **51**, 93 [1929]; Trans Farad. Soc **24**, 637 [1928]; E. ABEL, *Ztschr. Elektrochem.* **19**, 933 [1912]; E ABEL und Mitarbeiter, *Ztschr. physikal. Chem.* **132**, 55 [1928]; **134**, 279 [1928]; **136**, 135, 419, 430 [1928]; C. N. HINSHELWOOD, l. c. und *Proceed. Roy. Soc. London* A **114** 94 [1927]; G. M SCHWAB, Ergebn d exakten Naturw. **7**, 276; *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 29 [1929] sowie viele Untersuchungen der Kinetik gasformiger Reaktionen von M BODENSTEIN (vgl. z B. Zusammenstellung im Buch von HINSHELWOOD, l. c.) — [3] Selbst wenn die ganze Katalysatormenge beim Reaktionsablauf mit dem Substrat verbunden ist, ist die Konzentration des „Zwischenstoffs“ verschwindend, umsomehr wenn nur ein Bruchteil des Katalysators jeweils Substrat angelagert hat.

hältnis zur Menge des Katalysators. Das gleiche gilt von der Wirkung der Schwefelsäure als Katalysator bei der Ätherdarstellung aus Alkohol nach MITSCHERLICH. W. OSTWALD[1] zeigte, daß die Gegenwart von $5 \cdot 10^{-6}$ *g* Chromsäure pro 1 *cm*³ die Reaktionsgeschwindigkeit der 100fachen Bromsäuremenge mit Jodwasserstoff verdoppelt; nach SCHILOW[2] wirken bei derselben Reaktion noch $4 \cdot 10^{-5}$ *g* Molybdänsäure in 1 *cm*³ ebenfalls sehr stark katalytisch. Nach PRICE[3] ist ebenso die katalytische Wirkung von 1 Mol Ferrosulfat oder Kupfersulfat in 64 000 *l* und ferner in Gegenwart von Eisenspuren sogar noch die Wirkung von $25 \cdot 10^{-9}$ *g* Kupfer in 1 *cm*³ bei der Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und $n/_{40}$-Jodkalium sehr deutlich, nach TITOFF[4] ebenso die katalytische Wirkung von 1 Mol Kupfersulfat in 1 Milliarde *l* Wasser[5] bei der Oxydation von ungeheuer größeren Mengen von Natriumsulfit durch Sauerstoff Nach BRODE[6] ist bei der SCHÖNBEIN-TRAUBEschen Reaktion zwischen H_2O_2 und HJ die katalytische Wirkung noch merklich von 1 Mol Eisensulfat in 100 000 *l* (bei Gegenwart von Kupfersulfat), von 1 Mol Kupfersulfat in 100 000 *l* (in Gegenwart von Eisensulfat), von 1 Mol Molybdansäure in 31 Million. *l* und von 1 Mol Wolframsäure in 10 Million. *l*. Nach F. ULLMANN[7] genügt 1 *kg* Kupfer als Katalysator für die Kondensation von 2000 *kg* Chlorbenzoesäure mit Anilin zu Phenylanthranilsäure; $16 \cdot 10^{-8}$ *g* Osmium pro 1 *cm*³ sind noch katalytisch merklich bei der Oxydation von Anilin durch Chlorsäure[8]. Nach G. BREDIG und W. FRAENKEL[9] kann man bei der Entwicklung von etwa 30—40 *cm*³ Stickstoff aus Diazoessigester und Wasser noch die katalytische Wirkung von $1 \cdot 10^{-5}$ *g* Wasserstoffion in etwa 20 *cm*³ Lösung, also $n/_{20\,000}$ Wasserstoffion quantitativ exakt messen. Nach W. A. SCHMIDT[10] ist in sauren Salzen noch die katalytische Wirkung von $8 \cdot 10^{-8}$ *g* Wasserstoffion pro 1 *cm*³ bei der Inversion einer 7%igen Zuckerlösung bei 100° bestimmbar; nach A. SKRABAL und O. RINGER[11] beschleunigt noch eine Wasserstoffionenkonzentration von der Größenordnung 10^{-12} merkbar die Hydrolyse von Orthoameisensäureäther; nach A. SKRABAL[12] sind noch Hydroxylionkonzentrationen der Größenordnung 10^{-11} mittels der OH^--Katalyse des Oxalsäuremethylesters zu bestimmen; nach J. EGGERT und E. HEISENBERG[13] beschleunigen noch 10^{-9} Mol Thiosulfat ganz erheblich die Jodbildung in einem millionenfach konzentrierteren Gemisch von Sulfit und Jodationen (LANDOLTsche Reaktion). Nach Y. OSAKA[14] ist noch ungefähr $2 \cdot 10^{-8}$ *g* OH-Ion in 1 *cm*³ durch die von ihm beschleunigte Abnahme der Birotation 5%iger Glucoselösung bemerkbar.

Dieses stöchiometrische Mißverhältnis zwischen minimaler Katalysatormenge und umgesetzten Stoffen gilt weiter auch für Reaktionen im mikroheterogenen System sowie für gewöhnliche heterogene Gaskatalysen.

So war die katalytische Wirkung von nur $1 \cdot 10^{-7}$ *g* kolloidalem Platin, $3 \cdot 10^{-9}$ *g* Mangansuperoxyd, $3 \cdot 10^{-7}$ *g* kolloidem Gold noch merklich bei der Zersetzung einer mehr als millionenfachen Menge von Wasserstoffsuperoxyd[15]. Dabei stehen diese kolloidalen Katalysatoren noch erheblich in ihrer Wirkung gegenüber derjenigen von Fermenten zurück[16]. Auf die enorme Wirksamkeit dieser Stoffe, besonders der von Begleitstoffen gereinigten, sei hier nur kurz verwiesen[17].

Bei den makroheterogenen katalytischen Reaktionen, z. B. bei den Gasreaktionen mit festem Katalysator, kommt die Erscheinung der überragend großen Wirkung kleiner Katalysatormengen insbesondere dann zum deutlichen Ausdruck, wenn man, wie dies in der technischen Praxis allgemein üblich ist, nicht im ruhenden System arbeitet, sondern die reagierenden Substanzen kontinuierlich über den Katalysator hinwegführt.

Auf diese Arbeitsweise beziehen sich die folgenden Beispiele: Nach Vereinigung der ungefähr 50 000fachen Menge Knallgas durch $1 \cdot 10^{-4}$ *g* Platinmohr bei gewöhnlicher Temperatur hat die katalytische Wirkung des Metalls noch keineswegs abgenommen. Die Eisenoxydkontakte der Reaktion $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$, die Eisenkontakte der Ammoniaksynthese und andere Katalysatoren der Technik vermögen bei genügender Reinheit der Frischgase, gleichmäßiger Temperaturführung u. s. w. monatelang im gleichen Ausmaße ihre katalysierende Wirkung beizubehalten und dabei gewaltige Mengen von Gasen chemisch umzusetzen; 1 *kg* Ammoniakkatalysator, der auf diese Weise 6 Monate gearbeitet hat, kann in dieser Zeit die Bildung mehrerer 1000 *kg* Ammoniak ermöglicht haben.

---

[1] *Ztschr. physikal. Chem.* 2, 138 [1888]. — [2] Ebenda 27, 518 [1898]. — [3] Ebenda 27, 493 [1898]. — [4] *Ztschr. physikal. Chem.* 45, 682 [1903]. — [5] Siehe auch E. ABEL, *Ztschr. Elektrochem.* 19, 477 [1913]. — [6] *Ztschr. physikal. Chem.* 37, 289 [1901]. — [7] *A.* 355, 316 [1907]. — [8] K. A. HOFMANN, Lehrb. d. anorgan. Exper. Chem., Braunschweig 1918, S. 203. — [9] *Ztschr. physikal. Chem.* 60, 202 [1907]. — [10] Ebenda 25, 144, 223 [1898]. — [11] *Monatsh. Chem.* 42, 9 [1921]. — [12] Ebenda 38, 29 [1917]. — [13] *Ztschr. Elektrochem.* 30, 501 [1924]. — [14] *Ztschr. physikal. Chem.* 35, 693 [1900]. — [15] G. BREDIG, MÜLLER, V. BERNECK und W. REINDERS, *Ztschr. physikal. Chem.* 31, 274 [1899]; 37, 330 [1901]; G. BREDIG, Anorganische Fermente (Leipzig 1901). — [16] So wirkt z. B. Hämin etwa 1,5mal schwächer auf H_2O_2 zersetzend als kolloidales Pt nach BREDIG; die nach den WILLSTÄTTERschen Adsorptionsverfahren gereinigten besten Präparate des Enzyms Leberkatalase nach S. HENNICHS jedoch etwa 1000mal stärker als das kolloidale Metall (R WILLSTÄTTER, *Naturwiss.* 15, 585 [1927]). — [17] Nähere Angaben vgl. G. BREDIG in SPIRO-ASHERS Ergebnisse der Physiologie I, 140 [1903], E. WALDSCHMIDT-LEITZ, Die Enzyme (Braunschweig 1926) und C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen (Leipzig 1928), Bd. I. R. KUHN, Physikalische Chemie und Kinetik.

Kinetik und Chemismus der einzelnen „Klassen" von Katalysen.

Die Beschaffenheit der sich bildenden Zwischenstoffe sowie die kinetischen Verhältnisse variieren naturgemäß erheblich mit der Wesensart der einzelnen Katalysen. Es sei daher im folgenden eine Aufzählung der häufigsten „Klassen" katalytischer Vorgänge, verbunden mit Hinweisen auf ihren mutmaßlichen Mechanismus, gegeben.

1. Katalysen im homogenen System.

A. Katalysen in Lösungen. Molekülkatalysen. Die Umsetzungen vieler gelöster Stoffe, besonders organischer Substanzen, werden oftmals durch geringe Mengen zugefügter Fremdstoffe außerordentlich beschleunigt. Dabei lassen sich vor allem solche Katalysen, bei denen selbst wieder organische Substanzen als Katalysatoren wirken, oftmals in ihrem Mechanismus aufklären, indem es gelingt, durch Änderung der Versuchsbedingungen gegenüber denen der eigentlichen Katalyse, vor allem durch Temperatursenkung, die „Zwischenstoffe" als solche zu fassen. So gelang K. KNOEVENAGL[1] und W. DILTHEY[2] der Nachweis, daß die durch Piperidin katalysierten Kondensationsreaktionen zwischen Aldehyden und Körpern mit CH_2-Gruppen über Anlagerungsverbindungen (Piperidin + Aldehyd) laufen, welche unter den Bedingungen der Katalyse ihrerseits unter Umsetzung mit den Kondensationspartnern wieder Piperidin in Freiheit setzen. E. O. WIIG[3] hat gezeigt, daß die Kohlensäureabspaltung aus Acetondicarbonsäure in Gegenwart organischer Stickstoffbasen allem Anschein nach über intermediär entstehende Anlagerungsverbindungen der Stickstoffbasen an die mittelständige Ketogruppe der Säure verläuft; Untersuchungen von W. LANGENBECK über Isatin als Katalysator bei der Dehydrierung von Aminosäuren[4] und über die Bildung von Oxamid aus Dicyan in Gegenwart von Aldehyden[5] gehoren hierher, ebenso noch eine Anzahl bekannter organischer Katalysen mit anorganischen Katalysatoren wie $AlCl_3$[6] und $ZnCl_2$ sowie den von MEERWEIN näher studierten „Ansolvosäuren"[7]. Auch kann man organische Umsetzungen, die an einer Molekülart unter Zuhilfenahme eines Hilfsstoffes, Isolierung eines „Zwischenproduktes" und Zerlegung desselben in das Endprodukt unter Wiedergewinnung des Hilfsstoffes vorgenommen werden, gewissermaßen als stufenweise „zerlegte" Katalysen betrachten. Bisweilen verlaufen die Einzelstufen derartiger „zerlegter Katalysen" mit besserer Ausbeute als der katalytische Bruttovorgang (infolge Wahl der optimalen Versuchsbedingungen für jeden Stufenvorgang), so daß sie dann auch technisch der eigentlichen Katalyse vorzuziehen sind[8].

W. LANGENBECK[9] hat eine ganze Anzahl sonstiger Fälle von organischen Katalysatoren in jüngster Zeit zusammengestellt. Einige dieser Molekülkatalysen treten als zusätzliche Effekte bei Ionenkatalysen auf, vor allem bei Säure- und Basenkatalysen (s. S. 471); durch komplizierte Substanzen wie Hämin beschleunigte Reaktionen stehen bereits den enzymatischen Umsetzungen nahe (vgl. S. 475). Die eigentliche Kinetik dieser Umsetzungen, also z. B. die Frage nach der „Lebensdauer" und damit der Anstauung der entstehenden Zwischenverbindungen während des Ablaufes der katalysierten Reaktion, ist in diesen Fällen noch wenig eingehend untersucht worden. Natürlich bedarf es hier, wie auch bei den weiteren Katalysegruppen, für eine wirklich befriedigende Aufklärung stets des Nachweises, daß der als „Zwischenstoff" vermutete Körper auch wirklich unter den Bedingungen der Katalyse mit einer in das Tempo der Bruttoreaktion sich einfügenden Geschwindigkeit unter Frei-

[1] *B* **29**, 172 [1896]; **31**, 738 [1898]. — [2] Ebenda **62**, 1603, 1609 [1929], vgl. auch M. RODINOW, *Journ. Amer chem. Soc.* **51**, 841 [1929]. — [3] *Journ. physical Chem* **32**, 961 [1928]; vgl. auch R WILLSTÄTTER und PFANNENSTIEL, *A* **422**, 1 [1922]. — [4] *B.* **60**, 930 [1927]; **61**, 942 [1928] — [5] *A.* **469**, 16, [1929]. — [6] Aluminiumchlorid eignet sich generell als Katalysator fur viele, auch technisch bedeutsame Kondensationsreaktionen (s. z. B. Bd. **1**, 271). — [7] H. MEERWEIN, *A.* **455**, 227 [1927]. — [8] So ist es z. B unter Umstanden zweckmaßiger, bei Darstellung von Athylen aus Alkohol uber die isolierte Athylschwefelsaure zu gehen, statt in Gegenwart von H_2SO_4 als Katalysator zu arbeiten. — [9] *Ztschr angew. Chem.* **41**, 740 [1928].

gabe des Katalysators die Endprodukte liefert. Ist dies nicht der Fall, so kann es sich bei der etwa gefundenen Verbindung aus Katalysator und Substrat auch um das stabile Produkt einer die eigentliche Katalyse schädigenden „Nebenreaktion“ handeln[1].

Ionenkatalysen. Neben diesen „Molekülkatalysen“ beherrschen die „Ionenkatalysen“ ein weites Feld der homogenen Katalyse im flüssigen Medium. Hierher gehören vor allem die durch oft spurenhafte Mengen von Metall-, bisweilen auch Metalloid-Ionen beschleunigten Umsetzungen[2], vor allem Oxydationsreaktionen. Musterbeispiele für die kinetische Analyse derartiger Katalysen bieten die Arbeiten von G. BREDIG[3] und E. ABEL[4], aus deren großer Fülle die Untersuchung über die durch Jodionen katalysierte Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes (Katalysatoren J^- und HJ, Zwischenstoff HJO) sowie die Arbeit über die Tetrathionatbildung aus Thiosulfat und Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Kupfersalzen[5] erwähnt sei. Ähnlich aufschlußreich ist die Untersuchung von FEDERLIN[6] über die Oxydation von phosphoriger Säure durch Kaliumpersulfat mit HJ als Katalysator sowie die von BRODE ausgeführten kinetischen Analysen der Jod-Jodion-Katalyse des H_2O_2-Zerfalles[7] sowie der Oxydation des HJ durch H_2O_2 in Gegenwart von Molybdänsäure[8]. Es ist diesen Forschern gelungen, eine vollständige Zergliederung der Bruttoreaktionen in einfache Folge- und Parallelprozesse durchzuführen, die zum Zwischenstoff und von diesem hinwegführend, teilweise unter Gabelung des Reaktionsweges, das Gesamtbild des Umsatzes aufbauen.

Kettenreaktionen. Für die durch Metallionen katalysierten Oxydationsreaktionen ist die „Aktivierung“ des Sauerstoffs infolge seiner Anlagerung an Metallionen in Form eines Moloxyds oder Peroxyds durch verschiedene Untersuchungen wahrscheinlich gemacht; es scheint, daß diese „Zwischenform“ zwischen niedrigen und höheren Oxydationsstufen der Metallionen als O_2-Überträger an oxydierbare Stoffe wie Sulfite, Aldehyde u. s. w. besonders wirksam ist[9]. Bei den durch starke Wärmetönung sich auszeichnenden Oxydationsreaktionen sowie auch bei gewissen, ebenfalls stark exothermen Kondensationen (gewisse ungesättigte organische Stoffe, wie Acrolein, Vinylverbindungen u. s. w.) ist auch in letzter Zeit einiges über den Reaktionsmechanismus klargestellt worden. Es hat sich nämlich — im Anschluß an analoge Feststellungen bei stark exothermen Gasreaktionen — folgendes nachweisen lassen: Im Gegensatz zu weniger wärmeliefernden Umsetzungen, bei denen jeder zwischen den Einzelmolekülen der Reaktionspartner sich abspielende Elementarprozeß eine jedesmal erneute Beibringung von „Aktivierungsenergie“ zur nötigen Lockerung der hemmenden Bindungen erfordert, liefert bei diesen, besonders exothermen Reaktionen jeder einmal in Gang gebrachte

---

[1] Vgl. auch WI. OSTWALD, *Ztschr. Elektrochem.* **7**, 995 [1901]. Derartige Fälle, in denen stabile Nebenprodukte falschlich als Zwischenstufen der Katalyse angesprochen werden, werden manchmal als Gegenbeweise gegen die Zwischenreaktionstheorie herangezogen, vgl. z. B. J. BOESEKEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **23**, 105 [1904]; **24**, 6 [1905]; **29**, 86 [1910]; **45**, 458 [1926]; **46**, 574 [1927]; Trans. Faraday Soc. **1928**, 611, über die Unwirksamkeit stabiler Additionsprodukte aus $AlCl_3$ + Substrat als „Zwischenverbindungen“ der FRIEDEL-CRAFFTSschen Katalyse. — [2] Reiches Material über derartige (Molekül- und Ionen-) Katalysen z. B. durch Quecksilbersalze, Borsäure, Schwefel- und Selenverbindungen findet sich in den auch technisch hochbedeutsamen Untersuchungen von Reaktionen auf dem Gebiete der Anthrachinonchemie von ROBERT E. SCHMIDT (vgl. J. HOUBEN, Das Anthracen und die Anthrachinone u. s. w., Leipzig 1928, sowie M. PHILLIPS, Chem. Review **6**, 157 [1929]). — [3] G. BREDIG und J. H. WALTON, *Ztschr. physikal. Chem.* **47**, 185 [1904], G. BREDIG, *Ztschr. Elektrochem.* **9**, **114** [1903]. — [4] *Ztschr. Elektrochem.* **14**, 598 [1918], *Ztschr. physikal. Chem.* **96**, 1 [1920], **136**, 161 [1928]. — [5] E ABEL, Sitz. Ber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. Wien, math. naturw Kl. **122**, II b, 651 [1913]. — [6] FEDERLIN unter Leitung von R. LUTHER, *Ztschr. physikal. Chem.* **41**, 565 [1902] — [7] J. BRODE, *Chem.-Ztg.* **24**, 1116 [1901]: *Ztschr. physikal. Chem.* **41**, 565 [1902]. — [8] J. BRODE, *Ztschr. physikal. Chem.* **37**, 257 [1901]. — [9] v. BAEYER und VILLIGER, *B* **33**, 1569 [1900]; H. L. J. BÄCKSTROM, *Journ. Amer. chem. Soc.* **49**, 1460 [1927]; Medd. K. Vet. Ak. Nobelinst **6**, Nr. 15, 16 [1927]; H. MOUREU und C. DUFRAISSE, Reports of the Solvay Internat. Con. Chem. Brussel [April 1925]; *Compt. rend Acad. Sciences* **174**, 258 [1922] u. ff. Publikationen; MANCHOT, *A.* **314**, 177 [1899]; **325**, 93 [1902]; **460**,179 [1927], M. BRUNNER, *Helv. chim. Acta* **11**, 881 [1928]; **12**, 295 [1929]; C. BERL und Mitarbeiter; *Ztschr physikal. Chem.* A **139**, 453 [1928]; **154**, 161 [1929]; O. BAUDISCH, *B* **62**, 2699 [1929], WELO und BAUDISCH, Journ. Biol. Chem. **61**, 261 [1924]; **65**, 215 [1925]; R. KUHN und K. MEYER, *Naturwiss.* **16**, 1028 [1928].

Elementarvorgang derart energiereiche Produkte, daß diese ihrerseits andere Moküle der Reaktionspartner mit Aktivierungsenergie auszustatten vermögen[1]. Dabei müssen nicht einmal die Endprodukte der Reaktion als derartige Energieüberträger fungieren; auch energiereiche Zwischenprodukte des chemischen Geschehens, im Fall von Oxydationen intermediär gebildete Moloxyde, sind anscheinend als Glieder solcher Kettenreaktionen wirksam. Umsetzungen dieser Art verlaufen mit großer Geschwindigkeit, da jedes mit Hilfe des Katalysators umgesetzte Einzelmolekül weitere Moleküle — und das nun ohne Zutun des Katalysators — mit seiner Reaktionsfähigkeit „ansteckt".

Wird der Anstoß jeweils einer Kette dadurch bewirkt, daß der „Katalysator" sich dabei chemisch verändert, so liegt streng genommen keine Katalyse vor, da der die Reaktion auslösende bzw. beschleunigende Stoff verbraucht wird. Allerdings ist bei Reaktionen mit langen oder sich verzweigenden Ketten der Verbrauch des Zusatzstoffes, gemessen am Umsatz der Totalreaktion, so gering, daß diese Fälle praktisch doch als Katalysen gelten[2].

Bemerkenswert ist bei diesen Reaktionen, daß die Energieübertragung auswählend[3] erfolgt: so laufen z. B. in sich oxydierenden wässerigen Lösungen von Natriumsulfit oder Benzaldehyd die „Reaktionsketten" von Sulfit- zu Sulfitbzw. von Benzaldehyd- zu Benzahldehydmolekül fort, ohne daß, wie man es erwarten könnte, die im gewaltigen Uberschuß vorhandenen Moleküle des Lösungsmittels Wasser ihrerseits von den energiereichen Molekülen Energie empfangen und diese „verzetteln", d. h. zum Abbrechen der Ketten beitragen. Offenbar regeln also bestimmte „Auswahlregeln" die Möglichkeit der Energieübertragung[4] zwischen Molekülen verschiedener Art[5]; bei der Aktivierungsübertragung sind also auch molekularphysikalische, d. h. chemische Faktoren von wesentlicher Bedeutung. Diese Verhältnisse bringen es andererseits mit sich, daß bestimmte, zum Abfangen der von Molekül zu Molekül übertragenen Aktivierungsenergie befähigte Fremdstoffe schon in minimalen Mengen einen stark reaktionshemmenden Einfluß auszuüben vermögen, indem sie die „Ketten" frühzeitig abbrechen und so zwar nicht die Zahl, aber die durchschnittliche Länge der Ketten erheblich vermindern.

Negative Katalyse. Unter „negativer Katalyse" versteht man das Gegenstück zur positiven Katalyse, nämlich die Erscheinung, daß Reaktionen, die schon ohne Anwesenheit beschleunigender Katalysatoren mit nennenswerter Geschwindigkeit ablaufen, durch bestimmte Zusatzstoffe, die negativen Katalysatoren, Verzögerer oder Inhibitoren, stark verlangsamt oder auch völlig unterbunden werden.

Genaue Untersuchungen der letzten Zeit haben gezeigt, daß derartige negative Katalysen hauptsächlich bei exothermen, nach dem oben geschilderten Kettenmechanismus verlaufenden Umsetzungen auftreten und allem Anschein nach auf einem „Abbrechen der Reaktionsketten" durch die Zusatzstoffe beruhen[6]. Es ist

---

[1] Vgl. J. A. CHRISTIANSEN, Trans. Faraday Soc. **24**, 596 [1928]; *Ztschr. physikal. Chem.* **103**, 91 [1923]; CHRISTIANSEN und KRAMERS, ebenda **104**, 451 [1923]; BACKSTROM, l. c — [2] Hat man sich zu einer Ausdehnung des Begriffs „Katalyse" auf derartige Falle entschlossen, so kommt man im kontinuierlichen Ubergang in das Gebiet der „induzierten Reaktionen", d. h. solcher, bei denen eine sonst nur langsam verlaufende oder sogar aus thermochemischen Gründen uberhaupt nicht mögliche Reaktion mittels einer stark exothermen, energieliefernden „Hilfsreaktion" bewerkstelligt wird (s. S. 488]). — [3] BACKSTRÖM, l. c. — [4] Vgl. dazu auch die Ergebnisse von CHAPMANN und MC. MAHON, *Journ. chem. Soc. London* **95**, 959 [1909]; F. WEIGERT und NICOLAI, *Ztschr. physikal. Chem.* **131**, 267 [1928], über auswählende Energieubertragung durch aktivierte Molekule. — [5] Diese Feststellung geht analog mit der Beobachtung, daß auch optisch angeregte, besonders energiereiche Atome oder Moleküle an zugemischte Fremd-Atome bzw. -Moleküle in ganz verschiedenem Grade ihre Energie abzugeben vermögen: beispielsweise deaktivieren gewisse Fremdmoleküle bei jedem Zusammenstoß optisch angeregte Atome, wahrend Fremdmolekule anderer Art dazu überhaupt nicht imstande sind (vgl. R. W. WOOD, FRANCK und CARIO, GAVIOLA u. s. w.). — [6] H. L. J. BÄCKSTRÖM, l. c. und Trans. Faraday Soc. **24**, 601 [1928]; M. BRUNNER, l. c.; BIGELOW, *Ztschr. physikal. Chem.* **26**, 493 [1898]; H. MOUREU und C. DUFRAISSE, l. c. u. Chem. Review **3**, 113 [1927]; J. A. CHRISTIANSEN, *Journ. physical Chem.* **28**, 145 [1924]; F. PERRIN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **184**, 1121 [1927].

gelungen, durch Dosierung der zum Anstoß von Einzelketten nötigen Primärprozesse[1] die Zahl und Länge der Einzelketten quantitativ zu bestimmen und nachzuweisen, daß jeder „abgebrochenen Kette" ein durch seine brechende Wirkung verändertes, z. B. oxydiertes Molekül[2] des negativen Katalysators entspricht. Wie bei der „Auslösung", kann also auch beim Abbrechen der Ketten chemische Veränderung des — in diesem Falle negativen — Katalysators eintreten, die aber mengenmäßig, verglichen mit dem Totalumsatz, äußerst gering ist. Die technische Bedeutung dieser „Verzögerer" beruht hauptsächlich auf der Möglichkeit, mit ihrer Hilfe leicht oxydable oder zur Polymerisation neigende Substanzen (Entwickler, Küpen, Acrolein, Benzaldehyd u. s. w.) zu stabilisieren.

Ist somit der Mechanismus gewisser negativer Katalysen zweifelsfrei auf das Abbrechen von Reaktionsketten zurückzuführen, so erweist die genaue Nachprüfung zahlreicher anderer Fälle von Reaktionsverzögerungen, daß sie keine eigentlichen negativen Katalysen, d. h. verlangsamte unkatalysierte Reaktionen sind, sondern durch Bindung oder Vergiftung beschleunigender Katalysatoren gehemmte „positive Katalysen". So haben sich vielfach die schon in minimalen Mengen katalytisch wirksamen, spurenweise in allen nicht ganz besonders gereinigten Stoffen vorhandenen Schwermetallionen oft der Beobachtung entzogen und negative Katalysen an Stelle vergifteter positiver vorgetäuscht.

So nimmt z. B. A. TITOFF[3] an, daß die von L. BIGELOW[4] beobachteten Verzögererwirkungen von Glycerin, Benzaldehyd u. s. w. bei der Sulfitoxydation auf dem Unwirksammachen von Spuren vorhandener Kupfersalze beruhen; vgl. hierzu auch die neueren Ergebnisse von R. KUHN und K. MEYER[5] über die enorme Wirkung winziger Eisenmengen auf die Benzaldehydoxydation (es genügen 1 Mol $FeCl_3$ auf 1200 Mol Aldehyd bzw. $^1/_{15}$ Mol Ferrosalz bzw. $^1/_{600}$ Mol Eisen in Form von Hämin). Es scheinen in diesen Fällen die Verzögerer sowohl vernichtend auf den positiven Katalysator als auch durch Abbrechen etwa entstehender Reaktionsketten zu wirken. In anderen Fällen ist die Schwächung der positiven Katalysatoren einwandfrei feststellbar: so z. B. bei der hemmenden Wirkung eines Wasserzusatzes auf die Esterhydrolyse in alkoholischen Lösungen durch H-Ionen[6] (gemäß Massenwirkungsgesetz wird der besonders wirksame Komplex $C_2H_5 \cdot OH \cdot H^+$ durch den weniger wirksamen $H_2O \cdot H^+$ ersetzt), ebenso bei der stark verzögernden Wirkung der Neutralsalze schwacher Säuren auf die katalytische Wirkung der letzteren, z. B. bei der Zuckerinversion, Esterhydrolyse oder Diazoessigesterzersetzung[7]. Sie erklärt sich hier im wesentlichen[8] durch die Rückdrängung der Ionendissoziation der schwachen Säuren durch ihre Salze nach dem Massenwirkungsgesetz.

Säure- und Basenkatalyse. Ein Gebiet, auf dem sowohl Ionen als auch undissoziierte Moleküle sich in ausgeprägtem Maße katalytisch betätigen, ist das der Säure- und Basenkatalyse. Eine Unzahl von Reaktionen, besonders in wässeriger Lösung, wird durch Säuren oder Basen stark beschleunigt, so z. B. Hydrolysen, Veresterungen, Decarboxylierungen, Dehydratisierungen, Mutarotationen, Keto- und Enolumlagerungen und andere Isomerisationen vieler organischer Substanzen. Auf diesem bisher wohl am meisten bearbeiteten Gebiet der homogenen Katalyse war anfänglich die Ansicht herrschend, daß die katalytische Wirkung lediglich den „freien", durch Dissoziationsprozesse abgespaltenen H^+- und OH^--Ionen

---

[1] Dies gelingt durch Einstrahlen einer bestimmten Zahl von Lichtquanten, welche jeweils ein Einzelmolekül reaktionsfähig machen. — [2] Vgl. M. BERL, HEISE und K. WINNACKER, *Ztschr. physikal. Chem.* A **139**, 453 [1928]; A **145**, 161 [1929]. — [3] Vgl. z. B. G. WOKER, Katalyse I, S. 308. — [4] *Ztschr. physikal. Chem.* **45**, 641 [1903]. — [5] *Naturwiss.* **16**, 1028 [1928]. — [6] H. GOLDSCHMIDT, *Ztschr. physikal. Chem.* **117**, 312 [1925]; **129**, 223 [1927]; Trans. Farad. Soc. **24**, 662 [1928]. — [7] Vgl. ARRHENIUS, *Ztschr. physikal. Chem.* **5**, 6 [1890]; W. FRAENKEL, ebenda **60**, 217 [1907]. — [8] Der Effekt wird teilweise dadurch überlagert, daß die Neutralsalze bzw. ihre Anionen selbst schwache katalytische Wirkung besitzen und auch die „Aktivitätskoeffizienten" der reagierenden Stoffe beeinflussen.

zukäme[1]. Eine große Anzahl neuerer Untersuchungen hat aber erwiesen, daß einerseits diese Ionen vielfach in komplexer Bindung mit anderen Molekülen, z. B. als Hydrate (H_3O^+) oder Alkoholate ($C_2H_5 \cdot OH_2^+$), in Wirkung treten, andererseits auch andere Ionen, z. B. die Anionen von Säuren (Acetat-Ion, Phosphat-Ion) sowie auch undissoziierte Säure- und Basenmolekeln wie HCl, organische Basen u.s.w. sich katalytisch betätigen. Doch sind die Verhältnisse bei der Säuren- und Basenkatalyse noch keineswegs endgültig geklärt, da neben der eigentlich katalytischen Wirkung dieser Substanzen, d. h. neben ihrer Beteiligung an der Zwischenstoffbildung, auch noch andere Effekte zu beachten sind, die unter der Bezeichnung „Neutralsalzwirkung" oder „Elektrolytwirkung" zusammengefaßt werden. Diese zusätzlichen Erscheinungen beruhen einerseits auf einer infolge der interionischen Anziehungs- und Abstoßungskräfte dieser Zusatz-Elektrolyte geänderten Beschaffenheit des Reaktionsmediums (primärer Salzeffekt: Änderung der Aktivitätskoeffizienten der am Reaktionsgeschehen beteiligten Ionen), andererseits auf einer Beeinflussung des Dissoziationsvermögens der katalysierenden Säuren oder Basen (sekundärer Salzeffekt: Änderung der Zahl von abdissoziierten H^+- oder OH^--Ionen). Es ist klar, daß eine Trennung dieser einander wechselseitig beeinflussenden Phänomene recht schwierig ist, zumal da der quantitative Einfluß der verschiedenen Faktoren noch vielfach umstritten ist. Fest steht aber, daß den H^+- und OH^--Ionen keine prinzipielle Ausnahmestellung als Katalysatoren dieser Umsetzungen zukommt. In letzter Zeit wurde eine „erweiterte Theorie der Säuren- und Basenkatalysen" entwickelt[2], welche die Beschleunigung jener Reaktionen auf die intermediäre Aufnahme und Wiederabgabe eines H^+-Kernes durch die der chemischen Umwandlung unterworfenen Moleküle zurückführt; durch die dabei bewirkte starke elektrostatische Beeinflussung der Moleküle treten in ihnen Umgruppierungen ihrer Ladungen und damit Änderungen ihrer Bindungsverhältnisse ein, welche ein rasches „Umklappen" in die chemisch andersartige Form verursachen. Als Katalysatoren können dabei alle Stoffe wirken, welche H^+-Kerne abzugeben (also H_3O^+, undissoziierte Säuren, H_2O) oder solche aufzunehmen vermögen (Säure-Anionen, OH^--Ionen, H_2O). Über die Konzentrationen dieser Anlagerungsverbindungen aus H^+-Kern und Substrat während des Reaktionsgeschehens sind die Ansichten noch geteilt: sie schwanken zwischen der Annahme einer völligen Gleichgewichtseinstellung zwischen Substrat, Katalysator und Zwischenstoff[3] und der Theorie eines sofortigen Zerfalls gebildeter Zwischenstoffmoleküle nach ihrer Entstehung[4]. Oftmals besteht in gewissen Konzentrationsbereichen bei diesen Katalysen strenge Proportionalität zwischen der Reaktionsbeschleunigung und der Konzentration des Katalysators, z. B. der H^+- oder

[1] Übersichten über die Literatur auf diesem weiten Gebiet vgl. E. ABEL, *Ztschr. Elektrochem.* **19**, 933 [1913]; A. SKRABAL, ebenda **33**, 322 [1927]; J. N. BRONSTED, Chem. Revue 5, 231 [1928] sowie Veröffentlichungen von J. N. BRONSTED, H. M. DAWSON, H. v. EULER, S. HARNED und G. AKERLOF, F. O. RICE und J. J. SULLIVAN, T. M. LOWRY und G. L. WILSON sowie A. SKRABAL in Trans. Farad. Soc. **24**, 630–687 [1928]; T. M. LOWRY, Réunion internat. de Chimie Physique, Paris **1928**, 219. — [2] J. N. BRONSTED sowie T. M. LOWRY, l. c.; A. SKRABAL, *Österr. Chemiker-Ztg.* **1929**, Nr. 2. — [3] Die Ansicht, daß sich sowohl bei Saure- und Basenkatalysen als auch bei Fermentreaktionen stets der „Zwischenstoff" aus Katalysator und Substrat bis zu seinem Gleichgewichtsbetrag gegenüber den Ausgangsstoffen anreichert, um dann erst langsam zu zerfallen, wird mit Nachdruck von H. v. EULER und seiner Schule verfochten und dabei der Standpunkt vertreten, daß diese Zwischenstoffe stets Ionen („Theorie der reaktionsvermittelnden Ionen") sind, die sich durch besondere Reaktionsfähigkeit auszeichnen sollen (vgl. z. B. H. v. EULER, *Ztschr. physikal. Chem.* **131**, 107 [1927]). In einzelnen Fällen läßt sich die Richtigkeit der EULERschen Auffassung nachweisen; in der Mehrzahl der Katalysen ist jedoch eine eindeutige Entscheidung aus der Kinetik heraus weder für die EULERsche noch für die entgegengesetzte Theorie zu erbringen. Die letztere nimmt an, daß kein Gleichgewicht zwischen Ausgangsstoffen und Zwischenstoff wegen dessen rascher Weiterreaktion zustande kommt; auch legt sie sich nicht auf Ionen als reaktionsvermittelnde Substanzen fest (vgl. z. B. A. SKRABAL, *Ztschr. Elektrochem.* **33**, 326 ff. [1927] und dort zitierte Literatur sowie A. SKRABAL, Trans. Farad. Soc. **24**, 687 [1928], auch J. N. BRÖNSTED, Chem. Review 5, 231 [1928]). Wird sofortiger Zerfall des Zwischenstoffs aus Katalysator und Substrat angenommen, so gelangt man zur „Stoßhypothese". — [4] *Ztschr. physikal. Chem.* **6**, 41 [1890].

OH^--Ionen; in diesen Fällen kann die Geschwindigkeitsmessung zur Bestimmung der Katalysatorkonzentrationen dienen (vgl. S. 454).

Einfluß des Lösungsmittels. Abschließend ist zum Kapitel der Katalyse in Lösungen noch zu sagen, daß auch die Wahl des Lösungsmittels oftmals einen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Bekannt ist die Feststellung von MENSCHUTKIN[1] über die Beschleunigung der Anlagerung von Jodäthyl an Triäthylamin im Lösungsmittel Acetophenon auf das etwa 740fache gegenüber der Geschwindigkeit in Hexanlösung. Bei der Addition von p-Nitrobenzylchlorid an Trimethylamin bewirkt Ersatz von Hexan durch Nitromethan als Lösungsmittel Geschwindigkeitssteigerung auf das 9300fache; beim Zerfall der Benzylxanthogensäure Ersatz von Schwefelkohlenstoff durch Methylalkohol sogar auf das $1^1/_2$ Millionenfache[2]. Es ist in diesen Fällen eine Entscheidung darüber recht schwierig, ob es sich um eigentlich katalytische Phänomene, d. h. um das Auftreten von besonders reaktionsfähigen Zwischenstoffen aus Lösungsmittel und Substrat handelt, ob eine wechselnde Fähigkeit der verschiedenen Lösungsmittel zur Aufnahme der Aktivierungsenergie die Umsetzungsgeschwindigkeit beeinflußt oder ob Änderungen der „Aktivitätskoeffizienten" der reagierenden Stoffe mit dem Wechsel des umgebenden Mediums den Ausschlag geben. Schließlich laufen diese sämtlichen Erscheinungen auf eine mehr oder minder deutlich sich kundgebende molekularphysikalische Wechselwirkung zwischen den Reaktionsteilnehmern und den Lösungsmittelmolekülen hinaus und müssen daher auch als katalytische Effekte im weiteren Sinne aufgefaßt werden. Einige neuere Untersuchungen enthalten Ansätze zu einer Klärung des Einflusses verschiedener Lösungsmittel, indem nach Zusammenhängen zwischen deren physikalisch-chemischen Eigenschaften und der Abstufung ihrer reaktionsbeschleunigenden Wirkung geforscht wird[3].

Allgemein gültige Zusammenhänge zwischen derartigen Eigenschaften, z. B. den Dielektrizitätskonstanten, der inneren Reibung sowie der Löslichkeit der Reaktionsteilnehmer und der Reaktionsgeschwindigkeit ließen sich bisher noch nicht auffinden; es scheint vielmehr, als sei eine noch intimere Kenntnis der Affinitätskräfte an Einzelteilen der Lösungsmittel- und Substratmoleküle zur Aufdeckung solcher Zusammenhänge vonnöten. Neuere in diese Richtung zielende Untersuchungen stammen von H. G. GRIMM[4]. Als sehr wertvolles Hilfsmittel für künftige Studien homogener Katalyse erscheint die Methode, mit Hilfe optischer Absorptionsmessungen Menge und Natur der gebildeten Zwischenstoffe näher zu erfassen[5].

B. Homogene Katalysen in Gasen. Verhältnismäßig selten sind die bisher wissenschaftlich untersuchten, noch seltener die technisch ausgeführten homogenen Gaskatalysen.

Eine schon lange bekannte und auch technisch bedeutsame katalytische Gasreaktion ist die Oxydation von schwefliger Säure (Röstgasen) zu Schwefelsäure in Gegenwart von Stickoxyden bzw. salpetriger Säure[6], der sog. Bleikammerprozeß. Über die Natur der bei dieser Umsetzung auftretenden „Zwischenstoffe" sind viele Untersuchungen angestellt worden; besonders bekannt sind die Kontroversen zwischen LUNGE und RASCHIG über die Formulierung der intermediär auf-

---

[1] *Ztschr. physikal Chem* **6**, 41 [1890] — [2] H. v. HALBAN, ebenda **84**, 146 [1913]; *Ztschr. Elektrochem.* **24**, 80 [1918]; weitere Literatur vgl. H. v. HALBAN, *Ztschr. physikal. Chem* **67**, 129 [1909]; **84**, 129 [1913]; E. ABEL, *Ztschr. Elektrochem.* **19**, 94 [1913]. — [3] Vgl. auch G. CARRARA, *Gazz. Chim. Ital.* **24**, I, 180, II, 504 [1894]; BERTHELOT und PEAN DE SAINT GILLES, Recherches sur les affinités [1862] Vgl auch Arbeiten von W. WISLICENUS, A HANTZSCH, J. H. VAN'T HOFF, O. DIMROTH, P. WALDEN, H. v. HALBAN, J. A HAWKINS, H. MEERWEIN u. a. Literaturzusammenstellung vgl. P. WALDEN: Elektrochemie nichtwässeriger Losungsmittel, S. 399 ff. Leipzig 1924. — [4] H. G. GRIMM und H. RUF, Réunions Internat. Chimie Physique, S. 205. Paris 1928; vgl. auch Versuche zur molekularkinetischen Ableitung der Reaktionsgeschwindigkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln: R G. W. NORRISH und F. F. P. SMITH, *Journ. Chem. Soc. London* **130**, 129 [1928]. — [5] Vgl. H. v. HALBAN, z. B. Réunion Internat. Chimie Physique, 64. Paris 1928; G SCHEIBE, *B.* **59**, 1332, 2627 [1926]; **60**, 1415, [1927]. — [6] Vgl. CLÉMENT und DESORMES [1806]. Da sich gewisse, bei dieser Reaktion ablaufende Zwischenumsetzungen auch in Tröpfchen abspielen, die im Gasraum schweben, so kann man den Bleikammerprozeß auch als heterogene Katalyse gelten lassen.

tretenden Stickoxyd-Schwefelsäureverbindungen[1]. In jüngster Zeit hat HINSHELWOOD[2] die Katalyse der Zersetzung des Diisopropyläthers (zu Aceton + Propan) in Gegenwart von Isopropyljodid untersucht; bei dieser reinen Gaskatalyse scheint Joddampf der eigentliche Katalysator zu sein. Auch der beschleunigende Einfluß kleiner Mengen von Wasserdampf auf verschiedene Reaktionen ist hier zu erwähnen: besonders bei der Kohlenoxydverbrennung macht sich der katalytische Einfluß von Feuchtigkeit stark bemerkbar[3]; zu seiner Deutung werden als Stufenreaktion angenommen: 1. Oxydation des CO durch H_2O zu CO_2, 2. Verbrennung des H_2 mit O_2. Ausschluß der letzten Feuchtigkeitsspuren scheint auch in anderen Fällen reaktionshemmend zu wirken; so sollen z. B. nach H. B. BAKER[4] die Vereinigung von NH_3 und HCl, die Chlorierung von Alkalimetallen, die photochemische Chlorknallgasreaktion und andere Umsetzungen nach extremer Trocknung der Gase nicht mehr oder nur äußerst verlangsamt sich abspielen. Es ist — trotz vielfacher Arbeiten auf diesem Gebiet — noch unklar, ob es sich dabei um echte Gaskatalysen durch Spuren von Wasserdampf handelt oder, was in letzter Zeit als glaubhafter gilt, um das Kompensieren eines reaktionshemmenden Einflusses der Gefäßwände[5] (Abbrechen von Reaktionsketten an diesen) durch deren Bedeckung mit einer dünnen Feuchtigkeitshaut[6]. Stark exotherme Gasreaktionen, wie die photochemische Chlorknallgasreaktion[7], die normale Knallgasverbrennung[8], die Oxydation von Phosphordampf, Phosphorwasserstoff[9] und Kohlenwasserstoffdämpfen[10], die Chlorierung von Alkalimetalldampf[11] u. s. w. spielen sich nämlich analog den oben besprochenen, stark wärmeliefernden Umsetzungen in Flüssigkeiten in Form eines Kettenmechanismus[12] ab, wobei energiereiche Zwischenprodukte wie Atome oder Peroxyde als Energieüberträger wirken. Je nachdem, ob diese Energieübertragung von einem Molekül nur zu einem anderen erfolgt u. s. f. oder ob infolge besonders großen Energieüberschusses ein „Reaktionskeim" zwei oder mehr Moleküle und diese jeweils wiederum mehrere andere Moleküle zur Umsetzung befähigen, nimmt der Umsatz einen mäßig raschen oder spontan sich steigernden, explosionsartigen Charakter an[13].

Bei derartigen Kettenreaktionen in Gasen üben vielfach kleine Mengen zugesetzter Gase einen reaktionsfördernden Einfluß aus, sei es, daß sie als „Keime" von Reaktionsketten wirken (NO_2 oder H_2O_2 bei der Knallgasreaktion), sei es, daß sie durch Erschwerung einer Diffusion aktivierter Moleküle zur Wand ein frühzeitiges Abbrechen der Reaktionsketten verhindern; im letzten Fall wirken besonders chemisch „inerte" Gase wie N_2 oder Edelgase geschwindigkeitserhöhend[14], allerdings nur in relativ bescheidenem Maße: hier ist die Anwendung des Begriffs Katalyse im Sinn eines chemischen Zwischenvorgangs nicht anwendbar. Weiterhin begegnen wir auch hier, ebenso wie bei exothermen Reaktionen im flüssigen Medium, der negativen Katalyse stark wärmeliefernder Gasreaktionen: so hat

---

[1] Vgl. hierzu G. LUNGE, Handbuch der Schwefelsaurefabrikation, 2. Bd., S. 983—1027. Braunschweig 1916. — [2] C. N. HINSHELWOOD und J. V. S. GLASS, *Journ. Chem. Soc. London* **131**, 1815 [1929]. — [3] DIXON, *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **175**, 617 [1884]; H. WIELAND, *B.* **45**, 679 [1912]; letzterer betrachtet HCO_2H als intermediares Reaktionsglied. — [4] *Journ. Chem. Soc. London* **65**, 603 [1894]. — [5] BERL und FISCHER, *Ztschr. Elektrochem.* **30**, 29 [1924]. — [6] Vgl. z. B. C. N. HINSHELWOOD, Trans. Farad. Soc. **24**, 554 [1928]. — [7] CHAPMAN und MAHON, *Journ. chem. Soc. London* **95**, 959 [1909]; M. BODENSTEIN, Sitz.-Ber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1928**, 490; M. BODENSTEIN und DUX, *Ztschr. physikal. Chem.* 85, 297 [1913]; W. NERNST, *Ztschr. Elektrochem.* **24**, 335 [1918]. — [8] F. HABER, Habilitationsschrift, München 1896; F. BONHOEFFER und F. HABER, *Ztschr. physikal. Chem.* **137**, 263 [1928]; L. FARKAS, F. HABER und P. HARTECK, *Naturwiss.* **19**, 266 [1930]; H. N. ALYCA und F. HABER, *Naturwiss.* **19**, 441 [1930]; F. BONHOEFFER und REICHERT, *Ztschr. Elektrochem.* **34**, 652 [1928]; C. N. HINSHELWOOD, Proc. Roy. Soc. A **118**, 170; **119**, 591 [1928]; **120**, 294; **122**, 610 [1929]; Trans. Farad. Soc. **24**, 555 [1928]. — [9] M. SEMENOFF, vgl. Zusammenstellung in Chem. Rev. **6**, 346 [1929]; C. N. HINSHELWOOD und R. H. DALTON, Proc. Roy. Soc. A **125**, 294 [1929]. — [10] H. BRUNNER, *Helv. chim. Acta* **12**, 295 [1929]; H. BRUNNER und E. K. RIDEAL, *Journ. Chem. Soc. London* **130**, 1162, 2824 [1928]. — [11] M. POLANYI und ST. v. BOGDANDY, *Ztschr. Elektrochem.* **33**, 554 [1927]; H BEUTLER und M. POLANYI, *Naturwiss.* **13**, 74 [1928]; M. POLANYI, Trans. Farad. Soc. **24**, 606 [1928]. — [12] M. BODENSTEIN, *Ztschr. Elektrochem.* **22**, 53 [1916]. — [13] M. SEMENOFF, Ztschr. Phys. **48**, 571 [1928]. — [14] Vgl. z. B. GIBSON und HINSELWOOD, *Proceed. Roy. Soc. London* A **119**, 591 [1928].

BODENSTEIN den hemmenden Einfluß von Sauerstoff auf die Chlorwasserstoffbildung aus den Elementen nachgewiesen[1]; bei Verbrennungen von Dämpfen organischer Substanzen, insbesondere von Motorbetriebstoffen, wird die zur Explosion führende Verzweigung der durch Moloxyde oder Peroxyde[2] getragenen Reaktionsketten durch gasförmige Zusatzstoffe, wie Eisencarbonyl oder Bleitetraäthyl, verhindert[3], indem diese Moleküle bzw. die durch thermische Spaltung aus ihnen entstehenden Metallteilchen durch Abfangen der in den Ketten „weitergereichten" Aktivierungsenergie bzw. durch Reaktion mit den als „Kettenglieder" wirkenden Peroxyden ein frühzeitiges Abbrechen der Ketten veranlassen. In all diesen Fällen negativer Katalyse wird der Katalysator, wenn auch in relativ geringer Menge gegenüber der Hauptreaktion, verbraucht. Schließlich ist hier der in seinem Wesen noch unklare, reaktionsfördernde Einfluß gewisser Gase, vor allem von Wasserstoff, auf einige monomolekulare Gasreaktionen zu erwähnen[4]; anscheinend spielt das Zusatzgas dabei lediglich die Rolle eines geeigneten Überträgers für die zum Zerfall der Einzelmoleküle beizubringende „Aktivierungsenergie".

2. Mikroheterogene Katalysen.

Allgemeines, Kinetik. *a)* Enzymatische Reaktionen. Ein weites Gebiet katalytischer Vorgänge ist das der Reaktionen an den Grenzflächen kolloidaler Teilchen in Flüssigkeiten, also gewissermaßen im mikroheterogenen System[5]. Besonders im chemischen Haushalt der Organismen spielen derartige Prozesse eine beherrschende Rolle: die dabei wirksamen, durch hervorragende Aktivität und Spezifität sich auszeichnenden Katalysatoren, die Enzyme oder Fermente, sind ihrer chemischen Natur nach noch wenig bekannt. Es ist in letzter Zeit dank den tiefdringenden Untersuchungen R. WILLSTÄTTERS[6] und seiner Schule gelungen, die Konzentration und Reinheit dieser organischen Katalysatoren, gemessen an ihrem Wirkungsgrad, erheblich zu steigern. Auch über den Mechanismus und die spezifischen Eigenheiten dieser Vorgänge ist zahlreiches Material, vor allem durch die Arbeiten von E. FISCHER, E. ABDERHALDEN, H. v. EULER[7], L. MICHAELIS[8], C. NEUBERG[9], R. KUHN[10], WALDSCHMIDT-LEITZ[11] u. a. zusammengetragen worden.

Die enzymatischen Vorgänge, welche in vielen, teilweise schon recht alten technischen Verfahren und Gewerben (Brauerei, Winzerei, Bäckerei, Gerberei, Milchsäure- und Butylalkoholerzeugung u. s. w) Verwendung finden, sind ihrer Kinetik nach äußerst kompliziert, besonders solange sie sich in den Organismen bzw. in Einzelzellen abspielen: Diffusion der Substrate sowie der Reaktionsprodukte durch die Zellmembranen, Adsorptionserscheinungen an diesen u. s. w. beeinflußen unter Umständen maßgebend ihre Geschwindigkeit[12]. Einfacher ist die Kinetik der Reaktionen mit den aus dem Zellgefüge ausgebrachten Enzymen; sie ähneln im

---

[1] M. BODENSTEIN, Trans. Farad Soc. **21**, 525 [1926]; K. SACHTLEBEN, Diss. Hannover 1914; M BODENSTEIN und H. S. TAYLOR, *Ztschr. Elektrochem.* **22**, 53 [1916]. — [2] E. BERL und Mitarbeiter, l. c.; H. W. THOMPSON und C N. HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc London* A **125**, 277 [1929]; LEGLER, *B* **18**, 3343 [1885] — [3] Sog Antiklopfmittel fur Motorbetriebsstoffe vgl. *A. P.* 1 573 846, *D. R. P.* 416 574 (Bleitetraäthyl); vgl. *D. R. P.* 448 620 (Eisencarbonyl); A MITTASCH, *Ztschr. angew Chem.* **41**, 827 [1928]; E. W J. MARDLES, Réunion Internat. Chimie Physique, Paris 1928, 503; CALLENDAR, *Engin-Mining Journ.* **147**, 187, 210 [1927]; J. GILL, E. W. J. MARDLES und H. C. TOTT, Trans. Farad. Soc. **24**, 574 [1928], E. W J, MARDLES, *Journ. chem. Soc London* **130**, 872 [1928]. — [4] Vgl z B. C. N. HINSHELWOOD und ASKEY, *Proceed Roy. Soc. London* A **115**, 215 [1927]. — [5] Vgl. G. BREDIG, Inorganic Ferments, Colloid Chem. III, New York 1928; K. F. HERZFELD, *Ztschr. physikal. Chem* **119**, 377 [1926]. — [6] Übersichten vgl. z. B. R. WILLSTÄTTER, *Naturwiss.* **15**, 585 [1927]; *Osterr. Chemiker-Ztg.* Nr. 13 [1929]; Naheres bei WALDSCHMIDT-LEITZ, Die Enzyme. Braunschweig 1926 sowie C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen. Leipzig 1925, 1926. — [7] Vgl. z. B bei H. v. EULER, Chemie d. Enzyme, 3. Aufl II, 1, 189 [1928]; Trans Farad. Soc. **24**, 659 [1928] — [8] L. MICHAELIS: „Die Wasserstoffionenkonzentration ; L. MICHAELIS und H DAVIDSOHN, *Biochem. Ztschr.* **35**, 386 [1911] — [9] Vgl. z. B. C. NEUBERG, *Naturwiss.* **18**, 427 [1930]. — [10] Zusammenstellung bei C OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen. Leipzig 1925; Bd. I von R. KUHN, Physikalische Chemie und Kinetik. — [11] E. WALDSCHMIDT-LEITZ, l c. — [12] Vgl z. B. F. F. NORD, *Ztschr Elektrochem.* **35**, 612 [1929]; Protoplasma [1930].

wesentlichen den homogenen Flüssigkeitskatalysen. Nach MICHAELIS und MENTEN[1] lassen sich aus ihrem Reaktionsverlauf Rückschlüsse auf die Affinitäten zwischen dem jeweils wirkenden Enzym und seinem Substrat, d. h. auch auf die Konzentrationen des entstehenden Zwischenstoffes, ziehen. In der Regel ist die Enzymwirkung auch noch stark von der Wasserstoffionenkonzentration des Reaktionsmediums abhängig[2].

Spezifische Wirkung der Fermente. Die ausgeprägt spezifische Wirkung der Fermente ist schon seit langer Zeit bekannt[3]. Während dieselbe Säure die Hydrolyse der verschiedenen hochmolekularen Kohlehydrate, der Proteine und der Fette zu katalysieren vermag[4], kennt man nicht den Fall, daß ein auf Kohlenhydrate wirkendes Ferment auch zur Spaltung eines Proteins tauglich wäre. Sogar die einfachsten von den zusammengesetzten Zuckern, die Biosen, erfordern spezifische Enzyme. Die den Rohrzucker spaltende Saccharase ist unfähig, die Maltose zu spalten; auf letztere wirkt ein anderes Enzym[5], die Maltose oder α-Glucosidase. Kennzeichnend für diese enge Umgrenzung ihres Wirkungsbereiches ist es auch, daß Fermente sogar strukturidentische, lediglich stereochemisch verschiedene Substrate unterschiedlich beeinflussen. So erfordert die Asymmetrie des glucosidischen C-Atoms, die zwei stereomere strukturidentische Zucker im Gefolge hat, die zwei spezifischen Enzyme α- und β-Glucosidase[6]. Die α-Form des Methyl-d-glucosids läßt sich nach E. FISCHER nur durch Hefefermente, die β-Form nur durch Emulsin angreifen; die entsprechenden strukturidentischen Methyl-l-glucoside werden durch keines dieser Fermente hydrolysiert. Nach E. FISCHER und E. ABDERHALDEN[7] ist das Dipeptid d-Alanyl-d-alanin durch ein Pankreasferment spaltbar, sein Stereoisomeres d-Alanyl-l-alanin aber nicht.

Auch bei Synthesen wirken Fermente spezifisch und stereochemisch asymmetrisch (vgl. die bevorzugte Bildung des d-Mandelsäurenitrils aus Blausäure und Benzaldehyd[8] durch Emulsin). Diese Spezifität kann aber nicht als Unterscheidungsmerkmal der enzymatischen von den gewöhnlichen katalytischen Prozessen gelten. Einerseits gibt es auch relativ unspezifisch wirkende Enzyme. Die Lipase hydrolysiert z. B. verschiedene Ester und Fette; nach R. WEIDENHAGEN[9] sind mehrere, bisher als verschiedene Individuen geltende Enzyme der Kohlenhydratspaltung miteinander identisch, sofern sie Kohlenhydrate an der gleichen spezifischen Gruppe angreifen[10]. Andererseits mehren sich die Feststellungen über ausgeprägte Reaktionslenkungen auch durch nicht enzymatische Katalysatoren.

Gewisse organische wohldefinierte Substanzen katalysieren in fast ebenso individueller Richtung wie die Fermente; wie G. BREDIG und Mitarbeiter in einer Reihe wichtiger Modellversuche gezeigt haben, läßt sich auch ihre stereochemisch auswählende Wirkung nachahmen. Näheres über derartige Reaktionslenkungen, auch durch rein anorganische Kontakte, vgl. S. 481f.

Zusammenfassend lassen sich die Ferment-Prozesse als Reaktionen im mikroheterogenen System bezeichnen, bei denen als Katalysatoren besonders große Moleküle von ganz spezifischem, chemischem Aufbau wirksam sind. Gewissen

---

[1] *Biochem. Ztschr.* **49**, 333 [1913]. Absolut eindeutig ist der Rückschluß aus der Kinetik der Reaktion auf die Affinitätsbeziehungen nicht; die Feststellungen können prinzipiell auch anders gedeutet werden, z. B. als nicht bis zum Gleichgewicht erfolgende „Anstauungen" des Zwischenstoffs oder auch als Adsorptionserscheinungen. — [2] Vgl. S. P. L. SORENSEN, *Biochem. Ztschr.* **21**, 133 [1909]. — [3] Vgl. R. WILLSTÄTTER, Lebensvorgange und technische Methoden, *Österr. Chemiker-Ztg.* 32, Nr. 13 [1929]. — [4] Auch hier bestehen schon gewisse Spezifitäten; z. B. katalysieren *H*-Ionen die Hydrolyse von Carbonsäureestern, nicht aber von Sulfosäureestern (WEGSCHEIDER i. PRATORIUS); zahlreiche ähnliche Falle spezifischer $H+$- oder $OH-$-Katalysen vgl. bei A. SKRABAL, *Ztschr. Elektrochem.* **33**, 324 [1927]. — [5] Nach den neueren Untersuchungen von R. WEIDENHAGEN bildete die α-Glucosidase einen Bestandteil der Saccharase; sie gelangt aber nur unter bestimmten äußeren Bedingungen, vor allem richtig gewähltem p_H zur Entfaltung ihrer spezifischen Wirkung. — [6] R. WEIDENHAGEN, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 833 [1929]. — [7] Vgl. z. B. E. ABDERHALDEN, Lehrb. d. physiolog. Chem. 3. Aufl. Berlin 1915, Bd. II, S. 1033. — [8] L. ROSENTHALER, *Biochem. Ztschr.* **14**, 238 (1908). — [9] l. c. — [10] Die optimale Wirkung dieser Fermente entfaltet sich, je nach der Natur des Substrates, bei bestimmtem p_H.

charakteristischen Gruppen der Substratmoleküle entsprechen anscheinend typische Einzelgruppen der Fermente[1]: die wechselseitige Beeinflussung dieser Molekülteile dürfte die für das Reaktionsgeschehen ausschlaggebende Lockerung im intramolekularen Aufbau des Substrats bewirken[2]. In einem Fall, nämlich bei der Dipeptidase, ist dieser Chemismus einigermaßen klar; das Substrat wird offenbar mit einer NH_2-Gruppe intermediär mit dem Enzym verknüpft[3]. Somit konzentriert sich der eigentlich katalytische wirksame Teil der Fermente auf relativ kleine Bezirke ihrer durch den hohen Dispersitätsgrad des kolloidalen Systems gewaltig entwickelten Oberflächen.

b) Kolloidal verteilte Katalysatoren. Ganz ähnlich wirken offenbar auch bei den in Flüssigkeiten suspendierten kolloidalen Katalysatoren nicht deren ganze Oberflächen, sondern nur gewisse, durch besondere Struktur ausgezeichnete Flächenbezirke katalytisch auf die Reaktionsgemische. Dies führt zu zahlreichen, besonders von G. Bredig sowie von Paal, Skita u. a. in grundlegenden und umfangreichen Studien aufgezeigten Parallelen zwischen charakteristischen Eigenschaften der Enzyme (so z. B. der Katalase[4]) und dem Verhalten kolloidaler Metallsuspensionen als Katalysatoren[5]. In quantitativer Hinsicht ist zwar die reaktionsfördernde Wirkung der Enzyme ungleich stärker als die gleicher Gewichtsmengen kolloidaler Metalle (der „anorganischen Fermente" nach Bredig), zumal wenn man die Wirkungswerte der nach den Methoden von R. Willstätter gereinigten Enzyme in Betracht zieht[6]. Es scheint, daß dies auf der außerordentlich viel höheren Affinität des Substrats zu dem entsprechenden Enzym als zu den kolloidalen Metallkatalysatoren beruht also auf Einstellung vielfach höherer „Zwischenstoffkonzentrationen" im Fall der Fermentreaktion[7]. Gemäß neueren Anschauungen dürfte die Analogie zwischen den vielatomigen Enzymkatalysatoren und den Kolloidteilchen der Metallsole zum Teil auch daher rühren, daß in beiden Gebilden eine leichte Aufspeicherung von Energiebeträgen möglich ist (große Zahl von Schwingungsfreiheitsgraden), aus denen rasch die ohnehin erheblich verminderte Aktivierungsenergie zur Reaktionsbetätigung der angelagerten Substratmoleküle gedeckt werden kann[8]. In qualitativer Hinsicht ähneln sich jedenfalls beide Katalysatorklassen beträchtlich, so z. B. bezüglich der Temperaturabhängigkeit ihrer reaktionsbeschleunigenden Wirkung, der Schädigung durch gewisse, oft identische Fremdstoffe bzw. Hemmungskörper[9] oder durch Reaktionsprodukte, der Aktivierbarkeit durch Zusatzstoffe, der Überhitzungsempfindlichkeit u. s. w. Gerade die letztere Erscheinung belegt das Vorhandensein gewisser, labiler Aktivitätszentren an diesen Katalysatoren.

---

[1] Näheres vgl. auch bei R. Willstätter, Untersuchungen über Enzyme, Berlin 1929; v. Euler, Chemie der Enzyme, 3. Aufl. [1928]. E. Abderhalden, *Naturwiss.* **18**, 429 [1930]; nach gewissen neueren Anschauungen ist die Gegenwart bestimmter Schwermetalle wesentlich für einzelne Fermente; vgl. hierzu O. Warburg und Brefeld (wichtige Rolle des *Fe*): *Biochem. Ztschr.* **145**, 461 [1924]; G Hecht und F. Eichholz (*Cu*haltige Fermente), ebenda, **206**, 282 [1929]. — [2] Vgl. hierzu E. A. Moelwyn-Hughes, Trans. Farad. Soc. **24**, 309 [1928]; **25**, 81, 503 [1929]; einen Uberblick über das Gebiet geben E. F. Armstrong und T. P. Hilditch, *Journ. physical Chem.* **33**, 1441 [1929]; R. Kuhn und H. Munch, *Ztschr. physiol. Chem.* **150**, 220 [1925]; **163**, 11 [1927]. — [3] H. v. Euler und Josephson, *Ztschr. physiol. Chem.* **157**, 122 [1926]; **166**, 294 [1927]; *B.* **60**, 1341 [1927]; E. Waldschmid-Leitz und Mitarbeiter, *B.* **60**, 359 [1927]; Grassmann und Dyckerhoff, *Ztschr. physiol. Chem.* **175**, 19 [1928]. — [4] Auf diese Analogien haben schon Berzelius, *Journ. prakt. Chem.* **13**, 237 [1838] sowie vor allem Schonbein hingewiesen, ebenda, **24**, 325 [1842]; **75**, 101 [1858]; **78**, 90 [1859]; **89**, 344 [1863]; **98**, 80 [1866]; **105**, 207 [1868]. — [5] Vgl. z. B. G. Bredig, Anorganische Fermente, Leipzig 1901; G. Bredig und Muller v. Berneck, *Ztschr. physikal. Chem.* **31**, 258 [1899]; G. Bredig, Biolog. Ztschr. **6**, 315 [1907]. G. Bredig u. F. Sommer, *Ztschr. physikal. Chem.* **70**, 34 [1910]; C. Ernst, ebenda, **37**, 448 [1901]; als neuere, sehr ausführliche Zusammenstellung vgl. G. Bredig, Inorganic Ferments, Colloid Chemistry II (New York [1928], Jerome Alexander); C. Paal, *B.* **35** 2206, 2219, 2224, 2236 [1902]; **37**, 126 [1904]; **38**, 1401 [1905]; Skita und Meyer, ebenda, **45**, 3585 [1912]; Skita, *A.* **427**, 268 [1922]; **431**, 1 [1923]. — [6] Vgl. z. B R. Willstätter, *Naturwiss.* **15**, 589 [1927]. — [7] Vgl. z. B. H. v. Euler, Trans. Farad. Soc. **24**, 651 [1928]. — [8] E. A. Moelwyn-Hughes, l. c. — [9] G. Bredig zeigt (vgl. Inorganics Ferments [1928], l. c.) z. B., daß kolloidales Platin ebenso wie Katalase als Katalysatoren der H_2O_2-Zersetzung durch geringe Blausäuremengen oder durch CO vergiftet werden und in gleicher Weise durch Behandlung mit Luft wieder entgiftet zu werden vermögen. Es wird in dieser Abhandlung noch eine große Zahl ahnlicher Analogien im Verhalten der Metallsole und enzymatischen Katalysatoren zusammengestellt.

Kolloidale Metalle werden in der Technik hauptsächlich als Hydrierungskatalysatoren im flüssigen Medium verwendet, so z. B. Nickelkatalysatoren bei gewissen Ausführungsformen der „Fetthärtung“[1]. In der Praxis der organischen Chemie wird von ihnen ausgiebig Gebrauch gemacht[2]. Zu erwähnen ist, daß nicht nur Metalle, sondern auch Oxyde bzw. Hydroxyde in kolloidaler Form erhebliche katalytische Wirkungen aufweisen können; in letzter Zeit hat G. F. HÜTTIG interessante Beobachtungen über Katalysen mit kolloidalen Eisenhydroxyden gemacht[3].

3. Makroheterogene Katalyse.

Das allgemeine Bild, das man sich heute von der Wirkungsweise der im makroheterogenen System verwendeten Kontaktsubstanzen macht, schließt sich ganz den bisher gegebenen Vorstellungen an.

Es steht fest, daß bei der Katalyse von Gasreaktionen[4] durch feste Stoffe[5] die „Verdichtung“ der Reaktionsteilnehmer an diesen Katalysatoren, d. h. ihre rein physikalische Adsorption[6], zwar eine notwendige, keineswegs aber hinreichende Bedingung für das Zustandekommen des katalytischen Effektes ist[7], vielmehr müssen die reagierenden Moleküle eine auswählende chemische Beeinflussung durch die spezifischen Molekularkräfte der Katalysatorgrenzfläche, kenntlich an einer Senkung der Aktivierungsenergie, erfahren. Auch auf diesen makroskopischen Grenzflächen sind die zu einer derartigen „chemischen Adsorption“ geeigneten Bezirke oftmals nur spärlich verstreut. Bei gegebener chemischer Zusammensetzung des Katalysators hängt es ganz von seiner Herstellungsmethode, seiner Vorbehandlung und den Arbeitsbedingungen des katalytischen Verfahrens ab, bis zu welchem Grade er derartige „aktive Zentren“ besitzt und behält.

Die besondere Reaktionsfähigkeit dieser aktiven Zentren ist anscheinend darauf zurückzuführen, daß an besonders zerklüfteten Oberflächen eines Festkörpers ein Bruchteil seiner eingebauten Atome oder Atomgruppen sich nicht im gleichen Maß gegenseitig mit seinen Nachbaratomen absättigt wie an „glatteren“ Oberflächen[8]. Neben dem Studium der Oberflächenkatalyse erweisen auch andersgerichtete Untersuchungen an festen Körpern die Heterogenität ihrer Oberflächen: so verfeinerte Beobachtungen über die freie Energie von Strukturelementen an Krystallflächen[9],

---

[1] Vgl. Bd. V, 169; ARMSTRONG und HILDITCH, Deuxième Cons. Solvey, 492 [1926]; *Proceed. Roy. Soc. London* A **102**, 27 [1922]. — [2] Vgl. W. HUCKEL, Katalyse mit kolloiden Metallen. Leipzig, 1927 und die dort zitierte Literatur (PAAL, SKITA u. s. w.). — [3] G. F. HUTTIG und H. GARSIDE, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **179**, 49 [1929]; HUTTIG und A. ZORNER, ebenda, **184**, 180 [1929]. — [4] Flüssigkeitskatalysen an groben festen Korpern sind, abgesehen von den bekannten „Wandeinflüssen“, z. B. bei der Keto-Enolisomerisierung organischer Flüssigkeiten unter dem Einfluß von Glaswänden (Vgl. K. H. MEYER, *B.* **45**, 2843 [1912]; M. und W. WILLSON, ebenda **47**, 837 [1914]. F. O. RICE und J. J. SULLIVAN, Trans. Farad. Soc. **24**, 678 [1928]), wenig bekannt; bei technischen Verfahren spielen sie z. B. beim Cracken von Petroleumkohlenwasserstoffen in flüssiger Phase eine gewisse Rolle (vgl. z. B. E. SEDLACZEK: Die Crackverfahren, Berlin 1929, S. 362, Abschnitt: Das Material für Crackblasen und Schlangen. — [5] Über Katalyse von Gasreaktionen an Oberflächen von Flussigkeiten bzw. Schmelzen vgl. die Versuche von G. BREDIG über die Zersetzung von H_2O_2 an Quecksilberoberflachen (G. BREDIG und J. WEINMAYER, *Ztschr. physikal. Chem.* **42**, 601 [1903]; G. BREDIG und E. WILKE, Verh. Naturhist. med. Ver. Heidelb. N. F. 8, 165 [1903]; A. v. ANTROPOFF, *Ztschr. physikal. Chem.* **62**, 56, 71 [1908]). Als technische Verfahren sind zu erwahnen Crackprozesse von Kohlenwasserstoffen an geschmolzenen Metallen oder Salzen, wobei katalytische Wirkungen der Schmelzen allenfalls mitspielen (vgl. Zusammenstellung bei E. SEDLACZEK: Die Crackverfahren unter Anwendung von Druck, 1929, S. 107 ff.). — [6] Hierunter ist eine solche Adsorption zu verstehen, bei welcher VAN DER WAALsche Kräfte das Adsorbat am Adsorbens festhalten. — [7] Andernfalls mußten besonders kraftige Adsorbentien, wie aktive Kieselsäure, Holzkohle u. s. w., ganz allgemein optimale Katalysatoren der meisten Gasreaktionen sein, was aber keineswegs der Fall ist. — [8] In neuerer Zeit hat vor allem H. S. TAYLOR auf die Bedeutung der Heterogenitat fester Oberflächen für die Kontaktkatalyse hingewiesen (vgl. auch J. LANGMUIR, *Journ. Amer. chem. Soc.* **38**, 2267 [1916]; **40**, 1361 [1918]; Trans. Farad. Soc. **17**, 618 [1922]; H. S. TAYLOR, *Proc. Roy. Soc London* A **108**, 105 [1925]; **113**, 77 [1926]; *Ztschr. Elektrochem.* **35**, 542 [1929]; H. S. TAYLOR und G. B. KISTIAKOWKY, *Ztschr. physikal. Chem.* **125**, 341 [1927]; *Journ. Amer. chem. Soc.* **49**, 2468 [1927]; PEASE, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 1196, 2235, 2297 [1923]; vgl. auch E. R. SAUTER, *Kolloid-Ztschr.* **46**, 1481 [1928]). — [9] Vgl. W. KOSSEL, Leipziger Vortrage über Quantentheorie und Chemie (Leipzig 1928), 1; J. STRANSKI, *Ztschr. physikal. Chem.* **136**, 259 [1929]; *Ztschr. Elektrochem.* **36**, 25 [1930].

über die Adsorption und Desorption von Gasen an festen Oberflächen[1], Studien über die Abhängigkeit lichtelektrischer und photochemischer Vorgänge an festen Substanzen von deren Oberflächenstruktur[2], über die mechanischen Festigkeitseigenschaften[3] u. s. w. (Über die Bedeutung dieser Struktureinflüsse für die Herstellung technischer Kontakte vgl. unter „Methodisches", S. 456.)

In letzter Zeit wurde die erhöhte Reaktionsfähigkeit „aktiver Stellen" durch Modellversuche direkt belegt[4] und gezeigt, daß auch dann die Annahme von Zwischenverbindungen aus Katalysator und Reaktionsteilnehmern zu Recht besteht, wenn ihr normaler chemischer Nachweis infolge Labilität und lokaler Beschränkung auf wenige Oberflächenbezirke des Katalysators bisher mißlungen ist.

Auch kinetische Studien über den Reaktionsverlauf heterogener Katalysen führen zu Folgerungen über den Chemismus der Zwischenreaktionen: so schließen G. Bredig auf intermediäre Entstehung eines *Hg*-Peroxydats bei der H_2O_2-Zersetzung an metallischem *Hg*[5], L. Wöhler auf Bildung eines labilen Platintrioxyds bei der SO_2-Oxydation an Platinkontakten[6], B. Neumann[7] auf wechselnden Übergang von Eisen-, Vanadin- und Silberoxyden in höhere und niedrigere Oxydationsstufen bei der SO_2-Oxydation an diesen Kontakstoffen, Chapman und Hall[8] auf die Bildung einer Oberflächenhaut von instabilem Silberoxyd bei der Knallgaskatalyse an Silber, Goldschmidt, Michael, Sabatier auf intermediäre Bildung von Thoriumalkoholaten u. dgl. bei der Dehydratisierung von Alkoholen[9]. Auch Zwischengebilde, welche bei heterogenen Katalysen vor oder nach Beteiligung des Katalysators am Reaktionsgeschehen auftreten, sind schon verschiedentlich nachgewiesen worden. M. Bodenstein[10] und L. Andrussow[11] machen die intermediäre Entstehung von *NOH* bei der NH_3-Verbrennung zu *NO* an *Pt* oder *Fe*-oxyd-*Bi*-oxyd-Katalysatoren wahrscheinlich; R. Hara und H. Sinozaki[12] schließen auf chemische Zwischenglieder bei der katalytischen Oxydation von Cyan und Cyanwasserstoff, E. Elöd und W. Nedelmann[13] auf solche bei der katalytischen Blausäuresynthese aus Stickoxyd und Kohlenwasserstoffen, F. F. Nord faßt Zwischenstufen bei der katalytischen Reduktion des Nitrobenzols[14] u. s. w.

Die Sicherheit derartiger spezieller Vorstellungen über den Chemismus der Katalysen ist umso größer, je besser es gelingt, die betreffenden chemischen Teilvorgänge aus der Kinetik der Bruttoreaktion auch experimentell herauszupräparieren. Dies ist zumeist recht schwierig, da sich die heterogenen Katalysen stets aus zahlreichen, einander ablösenden Teilprozessen aufbauen,

---

[1] Messungen der Adsorptionsgleichgewichte bei niedrigen Besetzungsdichten erweisen, daß ein Teil der adsorbierten Moleküle durch besonders starke Valenzkräfte chemischer Natur am Adsorbens verankert wird (vgl. M. Polanyi und H. Goldmann, *Ztschr. physikal. Chem.* **132**, 321 [1928]; M. Polanyi und K. Welke, ebenda, 371; A. Magnus und Mitarbeiter, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **151**, 140; **158**, 67; **155**, 205 [1926]; **179**, 215; **184**, 241 [1929]; *Ztschr. physikal. Chem.* A **142**, 401; **143**, 245 [1929]; H. Mark und M. Dunkel, *Monatsh. Chem*, **53/54**, 764 [1929]; H. Kalberer, H. Mark und C. Schuster, *Ztschr. Elektrochem.* **35**, 600 [1929]; K. F. Herzfeld, *Journ. Amer chem. Soc.* **51**, 2608 [1929]). Auch das Auftreten besonders hoher Adsorptionswärmen deutet in gewissen Fallen auf den vorwiegend chemischen Charakter der Adsorption an gewissen Stoffen hin (vgl. hierzu A. Euken, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 471, Leipzig 1930). — [2] R. Pohl, *Naturwiss.* **14**, 214 [1926]; A. Becker, *Ann. Physik.* **84**, 779 [1927]; O. W. Richardson, *Proc. Roy. Soc. London* A **115**, 20 [1927]; W. Frankenburger, *Ztschr. physikal. Chem.* **105**, 255 [1923]; K. Fajans und G. Karagunis, *Naturwiss.* **17**, 274 [1929]. — [3] A. Smekal, Physikal. Ztschr. **26**, 707 [1925]; Ztschr. Phys. **55**, 289 [1929]; *Ztschr. Elektrochem.* **34**, 472 [1928]; *Ztschr. techn. Phys.* **7**, 535 [1926]; *Ann. Physik* [4] 83, 1202 [1927]. — [4] W. Frankenburger und K. Mayrhofer, *Ztschr. Elektrochem.* **35**, 590 [1929]; A. Mittasch und W. Frankenburger, ebenda **35**, 920 [1929]. — [5] Vgl. Fußnote [5], S. 478. — [6] *Ztschr. Elektrochem.* **15**, 769 [1909]; vgl. auch Manchot, *A.* **314**, 177 [1901]; Engler und Wöhler, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **29**, 1 [1902]. — [7] *Ztschr. Elektrochem.* **35**, 42 [1929]; B. Neumann und E. Goebel, *Ztschr. Elektrochem.* **34**, 696, 734 [1928]. — [8] *Proceed. Roy. Soc. London* A **124**, 478 [1929]. — [9] Siehe jedoch Bancroft, *Journ. Ind. engin. Chem.* **14**, 327 [1922] mit Ablehnung eines „Kaolin-Äthylates". — [10] *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 174 [1927]; *Naturwiss.* **16**, 104 [1928]. — [11] *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 321 [1936]; **40**, 166 [1927]; **41**, 205, 262 [1928]; *B.* **60**, 536, 2005 [1927]; *Ztschr. anorg. allg. Chem.* **166**, 60 [1927]. Vgl. auch v. Nagel, *Ztschr. Elektrochem.* **36** [1930]. — [12] Technol. Rep. Tok. Imp. Univ. **5**, **71** [1925]; **6**, 95 [1926]; S. Abe und R. Hara, ebenda, **7**, 217 [1927]. — [13] *Ztschr. Elektrochem.* **33**, 217 [1927]. — [14] *B.* **52**, 1705 [1919].

wodurch der zeitliche Ablauf jener chemischen Zwischenvorgänge, der eigentlichen Kernpunkte des kalalytischen Geschehens, oft völlig verschleiert wird. Zwar liegen sehr zahlreiche Studien über den Ablauf, die Temperaturabhängigkeit u. s. w. der heterogen-katalytischen Bruttoreaktionen vor, wenige Untersuchungen aber, welche die zum vollen Verständnis des Reaktionsverlaufs nötige Zergliederung des Gesamtvorgangs im Teilprozesse durchführen[1]. Selbst bei den einfachsten Oberflächenkatalysen, z. B. im Fall monomolekularer Umlagerung oder Zersetzung einer Molekülart an einer Grenzfläche, können die Vorgänge zwischen Katalysator und reagierenden Stoffen durch andere Teilprozesse völlig verdeckt werden. Je nach der relativen Langsamkeit der einzelnen, den Bruttovorgang zusammensetzenden Teilvorgänge kommen als geschwindigkeitsbestimmend in Frage[2]: der Zutransport des Ausgangsstoffes zur Grenzfläche, seine Adsorption an dieser, seine Umlagerung im adsorbierten Zustande, die Desorption und der Abtransport des Reaktionsproduktes vom Katalysator[3]. Schon bei den einfachsten, als „Wandeinflüsse" auftretenden Oberflächenkatalysen komplizieren diese Verhältnisse das kinetische Bild der Gesamtreaktion[4]; umsomehr gilt dies für den Reaktionsverlauf an den eigentlichen Kontaktsubstanzen[5].

Alle bisherigen Untersuchungen heterogener Katalysen, in welchen das Herausschälen der Vorgänge zwischen Kontaktsubstanz und reagierendem Stoff gelungen ist, haben übereinstimmend die chemische Beeinflussung des Substrats durch den Katalysator enthüllt; der „Reaktionsraum" dieser Affinitätsäußerungen ist die Adsorptionsschicht an der Kontaktsubstanz. So hat es sich gezeigt, daß die Zersetzung von primären Alkoholen an Metallen über die Abtrennung eines Wasserstoffmoleküls[6], an oxydischen Kontaktflächen über die Abtrennung eines Wassermoleküls aus der am Katalysator adsorbierten CH_2OH-Gruppe erfolgt[7], daß bei der Zersetzung von Ammoniak an Metallflächen unter Abgabe eines H_2-Moleküls ein Imidrest am Metall gebunden bleibt, um erst bei höheren Temperaturen seinerseits in $N_2 + H_2$ zu zerfallen[8]. Bei Hydrierungskatalysen ist eine weitgehende Lockerung bzw. völlige Aufhebung der H-H-Bindung des H_2-Moleküls infolge starker Attraktion der H-Atome durch die Kraftfelder der Kontaktgrenzflächen anzunehmen[9]. All diese Erscheinungen sind zweifellos chemischer Natur, wenngleich sie nur auf die Oberflächen bzw. auf Oberflächenbezirke der Katalysatoren beschränkt bleiben und demgemäß auch als eine besondere Art von Adsorptionseffekten betrachtet werden können. Gerade der Umstand, daß bei diesen Vorgängen ein ins Innere der Katalysatoren fortschreitendes, d. h. in dessen Raumgittergefüge eindringendes „Durchreagieren" unterbleibt[10], erleichtert die für die katalytischen Prozesse erforder-

---

[1] Vgl. z B. Zusammenstellungen bei C. N. HINSHELWOOD: Reaktionskinetik gasförmiger Systeme (übersetzt und erweitert von E. PIETSCH und G. WILKE, Leipzig 1928), ferner in den Berichten des Komitees für Kontaktkatalyse (*Journ. physical Chem.* 28, 897 [1924]; 30, 145 [1926]; 31, 1121 [1927]; 32, 1601 [1928]; 33, 1441 [1929]). — [2] Vgl. W. FRANKENBURGER, *Ztschr. Elektrochem.* 35, 278 [1929]), — [3] Recht oft ist der durch Diffusionsvorgänge zeitlich geregelte Zu- und Abtransport des Reaktionsgutes zum Katalysator hin und von ihm hinweg geschwindigkeitsregelnd (vgl. z B. J. H. VAN'T HOFF, Études de dynamique chimique, Amsterdam 1884; BODENSTEIN und STOCK, *B.* 40, 507 [1907]; BODENSTEIN und C. G. FINK, *Ztschr. physikal. Chem.* 60, 1 [1907]; durch entsprechende Änderungen von Druck und Temperatur gelingt es aber fast durchwegs, auch die Teilvorgänge am Katalysator kinetisch zu fassen. Daß bisweilen auch Diffusionsvorgänge innerhalb der Adsorptionsschicht geschwindigkeitsbestimmend sein können, geht aus Untersuchungen von G BREDIG und M. BODENSTEIN hervor. G. BREDIG und A. STARK, *Ztschr. physikal. Chem.* B 2, 282 [1929]; M. BODENSTEIN, ebenda 345 [1929]. — [4] Vgl. M. BODENSTEIN, *Ztschr. Elektrochem.* 35, 535 [1929]. — [5] Vgl z B. F. H. CONSTABLE, *Proceed. Roy Soc. London* A 107, 270 [1925]; 110, 283 [1926]; KUNSMAN, *Journ. Amer. chem. Soc.* 50, 2100 [1927]; G. M. SCHWAB und E. PIETSCH, *Ztschr. physikal. Chem* B 1, 385 [1928]; *Ztschr. Elektrochem.* 35, 135 [1929]. — [6] F H CONSTABLE und W. G. PALMER, *Proceed. Roy. Soc. London* A 107, 255 [1924]; F. H. CONSTABLE, ebenda A 107, 270 [1925]. — [7] H. DOHSE und W. KÄLBERER, *Ztschr. physikal. Chem.* B 5, 131 [1929]; H. DOHSE, ebenda B 6, 343 [1930]. — [8] A. MITTASCH und W. FRANKENBURGER, *Ztschr. Elektrochem.* 35, 920 [1929] — [9] M. POLANYI, *Ztschr. Elektrochem* 27, 143 [1921]; 35, 56 [1929]; H. S. TAYLOR und G. B. KISTIAKOWSKY, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 49, 2468 [1927]; G. B. KISTIAKOWSKY, Proc. Nat. Acad. Soc. Wash. 13, 1 [1927]; *Journ. physical Chem.* 30, 1356 [1926]. — [10] Bisweilen tritt als Nebeneffekt auch ein tieferes Eindringen in die Katalysatoroberflachen ein.

lichen weiteren Umsetzungen der Oberflächenverbindungen unter Wiederfreigabe des Katalysators.

Näher auf die äußerst zahlreichen Untersuchungen der letzten Jahre über heterogene Gaskatalysen einzugehen, ist hier nicht möglich; Angaben über die wichtigsten technischen Verfahren vgl. S. 440 ff.; über wissenschaftliche Versuche vgl. die verschiedenen Zusammenstellungen[1].

Nachdem im vorstehenden zunächst die einzelnen Klassen katalytischer Prozesse kurz geschildert wurden, sei dieses Gebiet — obwohl noch viel zu sagen wäre — verlassen. Es bleibt uns noch übrig, einige allgemeine Betrachtungen anzuschließen und Beobachtungen wiederzugeben, die sich auf besondere Seiten der Katalyse im allgemeinen beziehen.

Spezifisch reaktionslenkende Wirkung beliebiger Katalysatoren.

Wie schon erwähnt, besteht zwischen der sehr spezifisch angreifenden Wirkung der Enzyme und derjenigen normaler, chemisch wohl definierter Katalysatoren kein prinzipieller Gegensatz: auch letztere vermögen in ganz individueller Richtung Reaktionen zu steuern. Dies gilt für organische wie anorganische Katalysatoren, für homogene wie heterogene Systeme: für die letzteren erweisen sich diese „Lenkungseffekte" als technisch besonders bedeutsam.

Auf die spezifische Katalyse einander ähnelnder Reaktionen entweder durch H^+- oder durch OH^--Ionen wurde schon verwiesen[2].

Besonders augenfällig ist die Lenkung in den Fällen, in denen ein gegebenes chemisches System je nach Art des Katalysators ganz verschiedene Reaktionswege einschlägt. Aus der großen, ständig sich mehrenden Zahl derartiger Fälle seien zunächst einige Beispiele mit organischen Katalysatoren erwähnt: die verschieden rasche Decarboxylierung der beiden stereomeren Camphocarbonsäuren durch das optisch aktive Chinin oder Chinidin als Katalysator[3], die Synthese von optisch aktivem Mandelsäurenitril aus den optisch inaktiven Komponenten mit denselben Katalysatoren[4], die Peroxydasewirkung von Oxyhämoglobin[5] und die Katalasewirkung von Hämin[6] sowie die Wirkung dieser Substanzen auf die Stärkehydrolyse[7], die Synthese optisch aktiver Verbindungen aus inaktivem Ausgangsmaterial unter dem Einfluß optisch aktiver Zucker[8] oder optisch aktiver anorganischer Komplexsalze[9], die katalytische Fettspaltung mit Kondensationsprodukten aus Kohlenwasserstoffen, Öl- und Schwefelsäure[10] u. s. w. Nur kurz sei auf die neuen Forschungen über die Oxydations[11]- sowie Dehydrierungs[12]-Vorgänge in den Organismen verwiesen, in denen als peroxydatische bzw. dehydrierende Katalysatoren häminartige Substanzen eine Rolle spielen, welche Eisen[11], in gewissen Organismen auch *Cu*, *Mn* oder *V* in komplexer Bindung enthalten[13]. Aber auch anorganische Katalysatoren wirken

---

[1] Zum Beispiel die „Berichte des Komitees für Kontaktkatalyse" von BANCROFT, TAYLOR, REID, BURK (*Journ. physical Chem.* l. c.) sowie im *Journ. Ind. engin. Chem.* **14**, 326 [1922]; weiterhin W. FRANKENBURGER, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 523, 561 [1928] und die fortlaufende Registrierung wichtiger, neuerschienener Arbeiten in der *Ztschr. Elektrochem.* — [2] Vgl. S. 454, 471. Sowohl der H^+- als auch der OH^--Katalyse unterliegen die Mutarotation der Zuckerarten, Enolisierungs-Ketisierungsreaktionen, Hydratisierung der Carbonsäureanhydride, Verseifung des Milchsaurelactids zu Lactylmilchsäure und andere Esterverseifungen, Hydrolyse des Glycinanhydrids zu Glycylglycin, Hydrolyse der Säureamide und der am Stickstoff alkylierten Saureamide (z. B. Anilide), Verseifung der γ-Lactone. Nur von H^+-Ionen werden beschleunigt die Hydrolyse des Orthoessigsaureesters zu Essigester und die des Orthokohlensaureesters zu Kohlensäureester, nur von OH^--Ionen Verseifung der β-Lactone und vieler Mineralsaureester (Literaturnachweise hierzu vgl. A. SKRABAL, *Ztschr. Elektrochem.* **33**, 324 [1927]). — [3] G. BREDIG, K. FAJANS, H. J. M. CREIGHTON, *B.* **41**, 752 [1908]; *Ztschr. physikal. Chem.* **73**, 25 [1910]; **81**, 543 [1913]. — [4] G. BREDIG und G. S. FISKE, *Biochem Ztschr.* **46**, 7 [1912]. — [5] R. WILLSTÄTTER und A. POLLINGER, *Ztschr physiol. Chem.* **130**, 281 [1923]. — [6] R. KUHN und L. BRAUN, *B.* **59**, B, 2370 [1926]. — [7] W. LANGENBECK, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 740 [1928]. — [8] E. und H. ERLENMEYER, *Biochem. Ztschr.* **97**, 198 [1919]; **133**, 52 [1922]. — [9] Unveröffentlichte Arbeit von KOLLMANN und AMBROS. — [10] E. TWITCHELL, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **22**, 22 [1900]. — [11] Vgl. z. B. O. WARBURG und BREFELD, *Biochem. Ztschr.* **145**, 461 [1924]; O. WARBURG, *Ztschr. Elektrochem.* **35**, 549 [1929]. — [12] Vgl. vor allem H. WIELAND, *B.* **55**, 3639 [1923]. — [13] Vgl auch D. KEILIN, *Proceed. Roy. Soc. London* B **104**, 206 [1429]

vielfach ganz individuell. Aus Chlor und Benzol entsteht Chlorbenzol in Gegenwart von Zinntetrachlorid, Hexahydrochlorbenzol in Gegenwart von Chlorjod[1], beim Sulfurieren von Anthrachinon wird die Reaktionsbahn in Gegenwart von Quecksilbersulfat als Katalysator abgelenkt[2]; mit Molybdänsäure als Katalysator wird Thiosulfat von H_2O_2 zum Sulfat, mit Jodion zum Tetrathionat oxydiert[3]; Wolframsäure katalysiert die Oxydation des Jodwasserstoffs durch Wasserstoffsuperoxyd, nicht aber durch Kaliumpersulfat oder Bromsäure[4].

In gleicher Weise sind zahlreiche typische Fälle von spezifischer Reaktionslenkung bei heterogenen Katalysen bekannt: Primäre Alkohole, Ameisensäure u. s. w. werden an Metallen dehydriert, an Oxyden dehydratisiert[5]; aus CO und H_2 lassen sich — je nach Art des Katalysators — die verschiedensten Produkte gewinnen[6], ebenso ganz allgemein bei der Hydrierung organischer Substanzen[7]; die katalytische Ammoniakverbrennung liefert beim Wechsel des Katalysators (und der Versuchsbedingungen) ungleiche Produkte (N_2, NO, N_2O in wechselnden Verhältnissen).

Gemäß den Darlegungen über die Abhängigkeit der Kontaktwirkung fester Oberflächen von ihrer Herstellungsart (aktive Stellen) ist es nicht verwunderlich, daß auch Kontakte der gleichen chemischen Zusammensetzung je nach Darstellung und Formierung den Reaktionsverlauf verschieden gestalten: z. B. wird Methylalkoholdampf über groben Silberstücken hauptsächlich bis zum Formaldehyd, über gerauhtem Silber bis zum Kohlenoxyd dehydriert; bei der katalytischen Ammoniakoxydation liefert Platinasbest viel N_2, Platindraht hingegen Stickoxyde. Diese Beispiele zeigen auch, daß es bei manchen technischen Verfahren vorteilhafter ist, an Stelle besonders aktiver Kontakte milder wirkende zu benutzen: so liegen auch dieVerhältnisse bei Oxydationen organischer Verbindungen, bei denen ein Zuviel der Katalysatorwirkung leicht zu den relativ wertlosen Produkten CO und CO_2 statt zu wertvollen Zwischenprodukten führt. Lehrreich ist auch eine Untersuchung von HOOVER und RIDEAL über die Zersetzungskatalyse von Alkoholdampf über Thoriumoxydkontakte[8]: es gelang ihnen durch Vergiftung gewisser Oberflächenbezirke dieses sowohl Dehydrierung als auch Dehydratisierung bewirkenden Katalysators verschiedene Produkte zu erhalten, indem Vergiftung durch Wasser- und Acetaldehyddampf einerseits die Dehydrierung, durch Chloroform andererseits die Dehydratisierung des Alkohols vorzugsweise begünstigt. Ähnliche Beobachtung über die Züchtung von individuelle Reaktionswege auswählenden Kontakten durch „Partialvergiftung", d. h. durch Lahmlegung gewisser möglicher Teilreaktionen des Gesamtvorganges, stammen von ROSENMUND[9].

Eine ganz erhebliche Erweiterung der katalytischen Möglichkeiten, auch nach der Richtung ganz individueller Reaktionslenkung, ist mit der Einführung der Mischkatalysatoren in die wissenschaftliche und technische Praxis gelungen.

Mischkatalysatoren und Aktivatorwirkung. Als „Aktivatorwirkung"[10] wird die Wirksamkeitssteigerung eines Katalysators durch Zusatz weiterer Substanzen bezeichnet. In ihrem Zusammenwirken leisten derartige Mehrstoffkatalysatoren in quanti-

[1] SLATOR, *Ztschr. physikal. Chem* **45**, 513 [1903] — [2] R. E. SCHMIDT, vgl. I, 486 und S 469 Fußnote [2]. — [3] E. ABEL und BAUM, *Monatsh Chem.* **34** 425 [1913]; *Ztschr anorgan allg. Chem* **74**, 395 [1912] — [4] J. BRODE, *Ztschr physikal Chem* **37**, 259 [1901]. — [5] Vgl. z. B. P SABATIER, La catalyse en chimie organique, S. 48 [1920]; K. A HOFMANN, *B* **51**,1389, 1398 [1918]. — [6] Vgl. S. 484; A. MITTASCH, *B.* **59**, 13 [1926]; F FISCHER und H. TROPSCH, ebenda **59**, 830 [1926] — [7] R WILLSTATTER und F. SEITZ, *B.* **57**, 683 [1924], E. F. ARMSTRONG und T. P. HILDITCH, *Proceed. Roy. Soc. London* A **108**, 121 [1925]; S. V. LEBEDEW, G G. KOBLIANSKY und A O. YAKUBCHIK, *Journ Chem. Soc. London* **127**, 417 [1925]; uber verschiedene Hydrierbarkeit von Cis- und Transisomeren vgl. C. PAAL u. H. SCHIEDEWITZ, *B.* **63**, 766 [1930]. — [8] *Journ Amer. chem. Soc* **49**, 104 [1927]. — [9] ROSENMUND und JORDAN, *B* 58, 160 [1925]. — [10] Der Ausdruck Aktivator stammt aus den deutschen Patentschriften der *BASF*, im gleichen Sinne wird — aus den entsprechenden englischen und amerikanischen Patentschriften der *BASF* stammend — der Ausdruck Promotor angewendet; auch die Bezeichnung „Verstarker" wird gelegentlich gebraucht (vgl. A. MITTASCH, *Ztschr. Elektrochem.* **35**, 96, 920 [1929]; E PIETSCH, ebenda **35**, 366 [1929]).

tativer Richtung, also in Erhöhung der Reaktionsbeschleunigung, wie auch in qualitativer Hinsicht, nämlich im Sinne individueller Reaktionslenkung, oftmals bedeutend mehr, als einer reinen Summierung ihrer Einzelwirkungen entspricht[1]. Schon bei den homogenen Katalysen fehlt es nicht an Fällen dieser Art, sie sind hier sogar zuerst festgestellt worden: erwähnt sei die außerordentliche Verstärkung der Oxydationskatalysen Jodkalium + Persulfat[2] und Jodwasserstoff + Wasserstoffsuperoxyd[3], sowie der $H_2SO_3 + K_2S_2O_8$-Katalyse[4] durch ein Gemisch von Fe^{++}- und Cu^{++}-Ionen gegenüber den Katalysen in Gegenwart je einer einzelnen dieser Ionenarten. Vermutlich kommt hier die Verstärkung durch zeitliche Hintereinanderschaltung der Teilprozesse zustande, an denen die Fe^{++} und Cu^{++} jeweils teilnehmen. In gewissem Sinne gehört auch die bereits erwähnte „Neutralsalzwirkung“ bei der Säure- und Basenkatalyse zu diesen Erscheinungen, indem der Zusatzstoff durch Erhöhung der ionalen Konzentration der Lösung Aktivitäts- und Konzentrationsänderungen des Katalysators bewirkt[5]. Ebenso kann man die Erreichung optimaler Katalysewirkung durch Einstellung bestimmter H- oder OH-Ionenkonzentrationen bei Reaktionen in homogenen oder mikroheterogenen Systemen als Aktivatorwirkungen auffassen[6] Bei enzymatischen Vorgängen tritt neben dem Einfluß der H^+- bzw. OH^--Ionen auf die Aktivität der Fermente oft noch eine für die einzelnen Enzyme individuelle, verstärkende und spezifisch steuernde Wirkung gewisser Begleitstoffe, der Kinasen oder Koenzyme, zutage[7]. Derart ist anscheinend die Bedeutung gewisser phosphorsäurehaltiger Kofermente auf die Zymase der alkoholischen Gärung[8], gewisser gallensäurehaltiger auf die Lipase bei der Fettspaltung, des Aktivators Enterokinase für das Trypsin[9], der Blausäure für das Papain[10] u. s. w. R. WILLSTÄTTER[11] hat in letzter Zeit mit Nachdruck auf die Ähnlichkeit dieser gegenseitigen Beeinflussung katalytisch wirkender, hochkomplexer organischer Stoffe der lebenden Substanz mit den Aktivatorwirkungen bei den anorganischen Kontaktstoffen der heterogenen Katalysen hingewiesen.

Das Studium der besonders augenfälligen und technisch hochbedeutsamen Aktivatorwirkungen bei den festen Kontakten heterogener Gaskatalysen hat seinen Aufschwung seit den systematischen Untersuchungen genommen, die unter Leitung von C. BOSCH[12] in der *BASF* durch A. MITTASCH und dessen Mitarbeiter unternommen wurden[13]. Im Laufe überaus zahlreicher Vergleichsversuche über die Wirkung der verschiedensten Kontaktstoffe bei der von F. HABER unter Zuhilfenahme von Einstoffkatalysatoren entwickelten Hochdrucksynthese des Ammoniaks[14] zeigte sich eine hervorragende, weit über Additivität hinausgehende Wirkung bei Verwendung verschiedenster sog. „Mischkatalysatoren“, z. B. der Kombination $Fe + Al_2O_3 + K_2O$. In Verfolgung dieses Weges erwiesen sich bei den Untersuchungen in der *BASF* auch für die Ammoniakoxydation (Eisenoxyd + Wismutoxyd), die Methanolsynthese ($ZnO + Cr_2O_3$) und die Crackung, die Hydrierung sowie sonstige Veredlung schwerer Kohlenwasserstoffe[15] die Mehrstoff- den Einstoffkatalysatoren um

---

[1] Vgl. A. MITTASCH, *Ztschr. Elektrochem.* **36** [1930]. — [2] TH. S PRICE, *Ztschr. physikal. Chem.* **27**, 474 [1898]. — [3] J. BRODE, *Ztschr. physikal. Chem.* **37**, 290 [1901]. — [4] N. SCHILOW und N BALIGIN, *Chem.-Ztg.* **37**, 512 [1913]; TRAUBE, *B.* **17**, 1062 [1884]. — [5] J. N. BRONSTED, Chem Review **5**, 231 [1928] — [6] *OH*-Ionen beschleunigen z. B. die katalytische H_2O_2-Zersetzung durch *Pt* und *Au*, *Mn*- und *Pb*-Salze sowie durch Katalase (G. BREDIG, *Ztschr. physikal. Chem.* **3**, 274 [1899]), die Eiweißspaltung durch Trypsin u. s. w; *H*-Ionen die Eiweißspaltung durch Pepsin, die Lipase- und Invertasewirkung u. s w. — [7] Vgl. C. OPPENHEIMER und R. KUHN, Die Fermente und ihre Wirkungen; l c. — [8] O. MEYERHOF, *Ztschr. physiol. Chem* **102**, 185 [1918]. — [9] E. WALDSCHMIDT-LEITZ, *Ztschr. physiol. Chem.* **132**, 181 [1923]; **142**, 217 [1924] — [10] O. AMBROS und A. HARTENECK, *Ztschr. physiol. Chem.* **181**, 24, 93 [1929]. — [11] Zur Lehre von den Katalysatoren. Vereinig. v. Freunden der Techn. Hochsch. Darmstadt, Heft 9, 1927. *Naturwiss.* **15**, 585 [1927]; *Öst'err. Chemiker-Ztg.* **32**, Nr. 13 [1929]: Lebensvorgange und technische Methoden. — [12] C. BOSCH, *Naturwiss.* **8**, 867 [1920]. — [13] BERNTHSEN, *Ztschr. angew Chem.* **26**, 10 [1913]; A. MITTASCH, Naturwiss. Monatsh. **1925**, 205; *B.* **59**, 13 [1926]; C. MULLER, Bd. **I**, 363—427; A MITTASCH und W. FRANKENBURGER, *Ztschr. Elektrochem.* **35**, 920 [1929]. — [14] F. HABER, *Ztschr angew. Chem.* **27**, 473 [1914]; *Ztschr. Elektrochem.* **20**, 597 [1914]; *Naturwiss.* **10**, 1041 [1922]. — [15] C. KRAUCH, *Brennstoff-Chem* **10**, 9 [1929].

ein Vielfaches überlegen. Auch an anderen Stellen gelang es, dieser Forschungsrichtung folgend, hochwirksame und für technische Verwendung geeignete Mischkontakte aufzufinden. Erwähnt seien aus der großen Fülle des Materials hier nur die von W. IPATIEW[1] und anderen für Hydrierungen wirksam befundenen Gemische NiO bzw. $Ni + MgO$, sowie NiO bzw. $Ni + Al_2O_3$[2], der von LAMB, FRAZER und Mitarbeitern entwickelte „Hopcalit“ (Gemische von *Mn*-, *Cu*-, *Co*-, *Ag*-Oxyden) zur katalytischen Oxydation von Kohlenoxyd[3], die von FR. FISCHER benutzten Mischkontakte zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Wassergas (*Fe* oder $Co +$ Alkali $+ Al_2O_3$)[4] u. s. w.[5] Kennzeichnend für die Mischkontakte ist ihre vorzügliche Eignung zur spezifischen Reaktionslenkung. Es gelingt durch ihre zweckentsprechende Anwendung, aus den gleichen Ausgangsstoffen die verschiedenartigsten Produkte zu gewinnen: bekannt ist dies z. B. für die Katalyse von CO-H_2-Gemischen, bei welcher je nach der Natur des Katalysators 1. Methan oder 2. Methanol oder reichlich 3. höhere Alkohole, oft neben den verschiedensten sonstigen Verbindungen wie Säuren, Ketonen, Aldehyden, Estern, oder schließlich auch vorwiegend 4. flüssige Kohlenwasserstoffe verschiedenster Art entstehen[6]. R. WILLSTÄTTER[7] hat individuelle Reaktionslenkung bei der Naphthalinhydrierung beobachtet, je nachdem, ob ein völlig reiner oder ein Platinoxyde enthaltender Platinkatalysator verwendet wird.

Zumischung von bestimmten Gasen kann, auf dem Wege ihrer intermediären Adsorption am Kontakt, zu einer besonderen Gruppe von Mischkatalysatoren ausgeprägter Wirksamkeit führen: dahin weisen Studien über Aktivitätssteigerung von Edelmetallen für die Knallgaskatalyse und CO-Oxydation nach Vorbehandeln mit H_2 oder O_2[8], Feststellungen über Begünstigung der H_2S-Oxydation mit Luft bei Beladen des Katalysators (aktive Kohle) mit NH_3[9], Angaben über Wirkungssteigerung von Kontakten für katalytische Kohlenwasserstoffoxydation mit HCl-Gas[10].

Auf die tieferen Gründe der Wirkungsweise dieser Aktivatoren fester Kontaktsubstanzen kann hier nur kurz eingegangen werden[11]. Auch hier zeigt sich wie bei den katalytischen Phänomenen ganz allgemein eine Vielfältigkeit der Erscheinungen, welche die Aufstellung engbegrenzter Theorien verbietet. In gewissen Fällen scheint es sich um die Bildung und Erhaltung der eigentlichen Kontaktsubstanz in besonders aktiver Form zu handeln, indem der zugesetzte Aktivator nach Art eines „Schutzkolloids“ das Teilchenwachstum beim „Formieren“ des Katalysators begrenzt und so extrem feinkörnige, durch die eingelagerte Fremdsubstanz vor Sinterung geschützte Kontaktoberflächen schafft[12]. Andere Aktivatoren ermöglichen anscheinend auch noch auf anderem Wege ein volles Ausschöpfen der Reaktionsfähigkeit des eigentlichen Katalysators, nämlich durch günstige Rege-

---

[1] W. IPATIEW, *B.* **43**, 3387 [1910], *Cu-Fe*; **45**, 3205 [1912], NiO-Al_2O_3, CuO-Al_2O_3 für Sonderfalle von Hydrierungen (Borneol). — [2] Fur technische Katalysen geeignete analoge Kontakte (*Ni*, *Cu* u. s. w. + schwer reduzierbare Oxyde) wurden in der *BASF* aufgefunden (*D. R. P.* 307 580 [1913] und Zusatze). — [3] SOSMAN und HOSTETTER, *Journ. Amer chem Soc.* 38, 807 [1916]; WHITSELL und FRAZER, ebenda 45, 2848 [1923]; A. BENTON, ebenda 45, 887, 900 [1923]. — [4] FR. FISCHER, vgl. z. B. *Brennstoff-Chem.* **10**, 444 [1929]. — [5] Eingehende Studien uber den Einfluß von Tragersubstanzen auf die katalytische Wirkung darauf niedergeschlagener Metalle stammen von TH. SABALITSCHKA (vgl. TH. S. und K. ZIMMERMANN, *B.* **60**, 786 [1927]; **63**, 375 [1930]) — [6] Vgl Tabelle der techn. Verfahren, S 443, 444. Fur die technische Gewinnung von Methanol sind ZnO-Cr_2O_3-Gemische besonders gut geeignet, wie sie zuerst in der *I G.* angewandt worden sind; vgl. *Chem-Ztg.* **49**, 463, 564 [1925], *Chemische Ind.* 48, 359 [1925]. — [7] R. WILLSTATTER und E. WALDSCHMIDT-LEITZ, *B* **54**, 113 [1921]; R. WILLSTÄTTER und D. JAQUET, ebenda **51**, 767 [1918]; E. WALDSCHMIDT-LEITZ und F. SEITZ, ebenda 58, 563 [1925]. — [8] REMY und GONNINGEN, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **148**, 279; **149**, 283 [1925]; REMY, ebenda **149**, 296 [1925]; **157**, 329 [1926]; D. L CHAPMAN, *Proceed Roy. Soc. London* A **107**, 92 [1925], A. BONE, ebenda A **110**, 16; **112**, 474 [1926]; K. A. HOFMANN, *B* **54**, 2353 [1921]; **55**, 36, 573, 1265 [1922]; **56**, 1166 [1923]; **57**, 1969 [1924]. — [9] *D. R. P.* 303 862 und 338 829 (*I. G*; vgl. A. ENGELHARDT, *Gas- und Wasserfach* **71**, 296 [1928]). — [10] MEDWEDEW, Trans. Karpov-Inst. Chem. **4**, 117 [1925]. — [11] Naheres vgl. bei A. MITTASCH, *Ztschr. Elektrochem.* **36** [1930]. — [12] Vgl. z. B. HURST und RIDEAL, *Journ. chem. Soc. London* **125**, 685, 694 [1924]; H. S. TAYLOR, *Journ. physical Chem.* 28, 915 [1924]; WYCKOFF und CRITTENDEN, *Journ. Amer. chem Soc.* **47**, 2866 [1925].

lung von Zu- und Abtransport des Reaktionsgutes: dank besonderer Adsorptionsfähigkeit gegenüber den Ausgangsstoffen begünstigen sie deren Zutritt zu den katalytisch wirkenden Teilen der Kontaktflächen; umgekehrt können sie auch, dank geringer Adsorptionsfähigkeit für die Reaktionsprodukte, deren rasche Entfernung von den katalytischen Zentren und damit erneute Reaktionsbereitschaft der letzteren bewirken. Die für einen derartigen Mechanismus nötige Beweglichkeit von adsorbierten Molekülen im Adsorptionsraum haben M. VOLMER und Mitarbeiter in zahlreichen Untersuchungen nachgewiesen[1].

Handelt es sich in den bisher angeführten Fällen um eine mehr „physikalische" Beeinflussung der eigentlichen Katalysatorsubstanz durch einen weiteren Stoff, die erst mittelbar zu einer Erhöhung ihrer chemischen Aktivität führt, so kann weiterhin auch eine unmittelbare „chemische" — u. zw. hier in der Regel wechselseitige — Beeinflussung vorliegen.

Im letzteren Falle sind die Einzelkomponenten der Mischkatalysatoren sämtlich unmittelbar am eigentlichen katalytischen Geschehen, d. h. an der intermediären chemischen Beeinflussung des Substrats, beteiligt, jedoch so, daß eine mehr als additive Wirkung zustande kommt. Vom molekularphysikalischen Standpunkt aus ist es nicht überraschend, daß in einer Oberfläche benachbarte Atome oder Atomgruppen verschiedener Art mit ihren spezifischen Valenzkräften nach außen hin zusammenwirken. R. WILLSTÄTTER hat dieses auch auf anderen Gebieten stofflicher Eigenschaften sich kundgebende Zusammenwirken, die von ihm so genannte „Synergie" verschiedenartiger, eng zusammengelagerter chemischer Individuen, in den Ausspruch gekleidet: „Gemische können die Natur neuer chemischer Verbindungen haben[2]." Beispiele für diese Gemeinschaftswirkung einzelner Komponenten sind metallische Mischkontakte für die NH_3-Synthese, die sich aus Metallen zusammensetzen, an deren Oberfläche vermutlich einerseits Wasserstoff, andererseits Stickstoff in besonders reaktionsfähigen Zustand versetzt wird (Kombinationen wie *Ni-Mo*, *Ni-W* u. s. w., ferner wohl auch die Fe_2O_3-Bi_2O_3-Kontakte der Ammoniakoxydation[3]. Ähnlich kann man auch in anderen Fällen Teilprozesse des gesamten katalytischen Geschehens jeweils Einzelbestandteilen der Mischkatalysatoren zugeordnet denken: derartige Ansichten entwickelt B. NEUMANN[4] für die Schwefelsäurekatalyse an Silber-Vanadinoxyd und Eisenoxyd-Zinndioxyd sowie ähnlichen Mischkontakten, FR. FISCHER[5] für Mehrstoffkatalysatoren der Kohlenwasserstoffsynthese aus Wassergas. Streng genommen, muß man, dieser Betrachtungsweise folgend, auch chemisch homogene, jedoch aus verschiedenen Atomarten aufgebaute Kontakte, wie z. B. Oxyde, als Mischkatalysatoren auffassen, indem die verschiedenen Atomkomponenten, mit ihren spezifischen Affinitätskräften zusammenwirkend, individuelle Bindungslockerungen in den adsorbierten Molekülen hervorbringen. SCHWAB und PIETSCH[6] haben es auf Grund reichen Materials wahrscheinlich gemacht, daß oftmals die Phasengrenzen zwischen verschiedenen Bestandteilen fester Oberflächen Hauptsitz des katalytischen Geschehens sind; dieselben Autoren haben gezeigt, daß die Kinetik der heterogenen Katalysen sich mit dieser Anschauung verträgt.

Vergiftungserscheinungen[7]. Die bereits bei Erörterung der negativen Katalyse erwähnten Vergiftungserscheinungen stellen das (schon seit länger bekannte) negative Gegenstück zu der positiven Beeinflussung in Mehrstoffkatalysa-

---

[1] M. VOLMER und J. ESTERMANN, Ztschr. Phys. 5, 31, 180; 7, 1, 13 [1911]; J. ESTERMANN, *Ztschr. physikal. Chem.* **106**, 403 [1923]; Ztschr. Phys. **33**, 320 [1925]; M. VOLMER und P. ADHIKARI, Ztschr. Phys. **35**, 170 [1925]; *Ztschr. physikal. Chem.* **119**, 46 [1926]; *Naturwiss.* **14**, 103 [1926]. — [2] R. WILLSTÄTTER, *Naturwiss.* **15**, 585, 585 [1927]; Vereinig. v. Freunden d. Techn. Hochsch. Darmstadt, H. 9 [1927]. — [3] A. MITTASCH, *Ztschr. Elektrochem.* **35**, 920 [1929]. — [4] *Ztschr. Elektrochem.* **35**, 42 [1929]. — [5] *Brennstoff-Chem.* 8, 1 [1927]; **10** 444 [1929]. — [6] G. M. SCHWAB und E. PIETSCH, *Ztschr. Elektrochem.* **35**, 573 [1929]; E. PIETSCH, A. KOTOWSKI und G. BEREND, ebenda **35**, 582 [1929]. — [7] Der Name „Lähmung" bzw. „Vergiftung" für Schädigungen der Katalysatorwirkung hat sich seit BREDIGS systematischen Arbeiten eingebürgert (vgl. „Anorganische Fermente", S. 65ff.; G. BREDIG und K. IKEDA, *Ztschr. physikal. Chem* **37**, 7 [1899]).

toren dar und beruhen auf der Lahmlegung der katalytisch wirkenden Substanzen durch Überführung in Zustände oder Verbindungen, die sich zur Bildung der reaktionsvermittelnden Zwischenstoffe nicht mehr eignen. Sowohl bei der homogenen Katalyse, in der Enzymchemie und vor allem auch bei der heterogenen Katalyse spielen Vergiftungseffekte eine störende Rolle, und oft ist das Gelingen eines technischen Verfahrens von der richtigen Erkenntnis und Vermeidung von Kontaktgiften abhängig. Die Lähmung der Knallgaskatalyse an *Pt* oder *Pd* durch Schwefel, Arsen u. s. w. ist schon seit langer Zeit bekannt[1]; in neuerer Zeit wurde die Giftwirkung als eine ganz allgemeine, auch für die technische Katalyse schwerwiegende Erscheinung[2] erkannt und systematisch untersucht. Sowohl Fremdsubstanzen als auch die Reaktionsprodukte selbst können die Katalysatoren bzw. deren aktive Stellen „blockieren", wobei zwischen einer „reversiblen", durch allmähliche Wiederabgabe der reaktionshemmenden Stoffe aufhebbaren und einer „irreversiblen" Vergiftung zu unterscheiden ist. Ebenso wie Substanzen nicht generell, sondern nur in Beziehung auf eine bestimmte Reaktion oder Reaktionsklasse als Katalysatoren gelten können, besteht auch der Begriff „Kontaktgift" nur unter Bezugnahme auf bestimmte Katalysatoren oder Katalysatorklassen zu Recht[3]. Immerhin bestehen auch hier gewisse Regelmäßigkeiten, indem bestimmte, sehr reaktionsfähige oder schwer flüchtige Stoffe, wie Halogen-, Schwefel-, Selen-, Tellur-, Arsen-, Silicium- und Phosphorverbindungen, Blausäure, hochmolekulare organische Verbindungen (letztere oft als Nebenprodukte der Reaktion), bisweilen auch Sauerstoff oder Wasserdampf katalytische Reaktionen schädigen. Bemerkenswert ist dabei oft die außerordentlich hohe Empfindlichkeit vor allem fester Kontaktsubstanzen gegen Spuren dieser hemmenden Stoffe. Quantitative Betrachtungen[4], wie sie in letzter Zeit mehrfach angestellt wurden, erweisen, daß schon minimale, zur Oberflächenbedeckung der gesamten Katalysatoroberflächen noch völlig unzureichende Mengen die Katalysen oftmals völlig zum Stillstand bringen: ein zusätzlicher Beweis für die Lokalisierung der katalytischen Wirkung an kleinen Grenzflächenbezirken.

Ähnlich wie durch die Anwesenheit von Kontaktgiften werden katalytische Reaktionen auch durch Zersetzung[5] oder „Alterung" der Katalysatoren geschädigt; besonders der letztere Effekt, der als allmähliches Verschwinden bzw. Unwirksamwerden der „aktiven" Oberflächenstellen anzusehen ist, spielt bei manchen heterogenen Katalysen eine unliebsame Rolle.

So erweist sich z. B. reines, feinverteiltes Eisen anfangs als ein recht günstiger Katalysator für die Ammoniaksynthese; nach relativ kurzer Betriebszeit bei etwa 400—500° sinkt aber seine Wirksamkeit rasch; sowohl die Veränderung des äußeren Aussehens wie röntgenographische Untersuchung des Metalls zeigt eine mit der Verschlechterung seiner katalytischen Wirkung parallelgehende Vergröberung seiner Fein-

---

[1] H. DAVY [1817], FARADAY (Phil Trans. **1834**, *Poggendorf Ann* **33**, 156 [1834]); SCHONBEIN, *Journ. prakt Chem.* **29**, 238 [1843]); ferner Studien im Zusammenhang mit einem Versagen von „DOBEREINERS Feuerzeug" (TURNER, Edinburgh phil. Journ **11**, 9, 311 [1824]; HENRY, Philipps Ann **1825**, 416, BOTTGER, Schweigg. Journ **63**, 370 [1831]) — [2] Vgl. z B KNIETSCH, *B.* **34**, 4069 [1901]; K A. HOFMANN, ebenda **51**, 837 [1918]; BREDIG, Anorgan. Fermente; LOEVENHART und KASTLE, *Amer. Chem. Journ* **29**, 307, 563 [1903]; ferner Untersuchungen von ARMSTRONG und HILDITCH, Far. Soc. Symp. **17**, 670 [1922]; PEASE und STEWART, *Journ. Amer. chem. Soc* **47**, 1235 [1925] — [3] Auf gewisse Katalysatoren als „Giftsubstanzen" wirkende Zusatze konnen bisweilen auf andere Katalysatoren sogar aktivierend wirken. so vergiftet Blausaure z B. Platin als Katalysator der Wasserstoffsuperoxyd-Zersetzung, fordert aber die katalytische Wirkung von Eisen und Kupfer fur dieselbe Reaktion (vgl z. B. KASTLE und LOEVENHART, *Amer. Chem Journ.* **29**, 397, 563 [1903]); ebenso aktiviert die sonst viele Katalysen schadigende Blausaure das Ferment Papain (O. AMBROS und A. HARTENECK, l. c); das den *Pt*-Kontakt der SO_2-Oxydation vergiftende As_2O_3 aktiviert Eisenoxydkatalysatoren fur die gleiche Umsetzung (B NEUMANN, *Ztschr. Elektrochem.* **36**, 87 [1930]) — [4] Vgl. z. B J. A. ALMQUIST und C A. BLACK, *Journ Amer chem. Soc* 48, 2814 [1926]; J A. ALMQUIST, ebenda 48, 2820 [1926]; F H. CONSTABLE, *Proceed. Roy. Soc London* A **110**, 283 [1925]. — [5] Das die Benzoinbildung aus Benzaldehyd katalysierende Cyan-Ion wird z. B. durch eine unabhängige Nebenreaktion mit Wasser zu Ameisensaure zersetzt (vgl. E STERN, *Ztschr. physikal. Chem* **50**, 525 1905]); erinnert sei auch an die Selbstzersetzlichkeit der Enzyme.

struktur: die als aktive Zentren anscheinend besonders wirksamen kleinsten Einzelteilchen treten in einem „Sinterungsprozeß" zu größeren Krystalliten zusammen[1]. Ähnliche Beobachtungen liegen für die meisten Metallkontakte vor, so für Platinschwarz[2], Kupfer[3] u. s. w.[4]. Auf die derartige Alterungseffekte hintanhaltende Wirkung gewisser Aktivatoren wurde bereits verwiesen. Ebenso wie die Metalle zeigen auch oxydische[5] und salzartige Kontakte im mikro- wie auch im makroheterogenen System ausgeprägte „Alterungseffekte". So ist hier das Studium der Katalysatoren mit Fortschritten der Kenntnisse auf metallographischem und keramischem Gebiet eng verknüpft.

Positive und negative Autokatalyse.

Unter positiver bzw. negativer Autokatalyse versteht man die Beeinflussung der Geschwindigkeit einer Umsetzung im positiven oder negativen Sinn dadurch, daß ein bei der Umsetzung selbst gebildetes Produkt das Reaktionsgeschehen katalytisch beschleunigt bzw. hemmt.

Eine positive Autokatalyse macht sich reaktionskinetisch gewöhnlich durch eine zunehmende Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Umsetzung an Stelle der sonst üblichen Abnahme kenntlich (S-Form der Geschwindigkeitskurve). Fälle dieser Art sind die Bildung von Oxysäuren durch Hydrolyse ihrer Lactone und die Verseifung des methylschwefelsauren Kaliums zu Alkohol und Bisulfat in wässeriger Lösung, Reaktionen, welche von den dabei entstehenden *H*-Ionen beschleunigt werden[6], die Oxydation der arsenigen Saure mit Bromsäure, bei der das entstehende Bromion der Katalysator ist[7], die Umsetzung von Permanganat mit Wasserstoffsuperoxyd oder Oxalsäure, welche durch die entstehenden niederen Oxyde des Mangans begünstigt wird[8], die Oxydation von Sulfit durch Jodat, wobei intermediär entstehende, im stationären Zustand sich anreichernde Jodionen als Katalysatoren wirken (LANDOLTsche Reaktion)[9]. Da Stickoxyde als Katalysatoren bzw. als Initialstoffe für Kettenbildung bei gewissen exothermen Reaktionen wirken (vgl. S. 474), so verlaufen viele Oxydationswirkungen der Salpetersäure[10] sowie die bekannte Selbstzersetzung der Schießbaumwolle autokatalytisch[11].

In heterogenen Systemen ist der häufigste Fall autokatalytischer Wirkung der, daß die Abscheidung einer neuen flüssigen oder festen Phase durch eine Keimwirkung verursacht und beschleunigt wird. Aus thermodynamischen Gründen geht eine die Bildung neuer stofflicher Phasen bewirkende Reaktion leichter vor sich, sobald sich einmal die ersten „Keime" dieser neuen Phase gebildet haben; mit zunehmendem Wachstum dieser Keime und damit Hand in Hand gehender Zunahme ihrer linearen Phasengrenzen steigt die „katalytische" Wirkung des Reaktionsproduktes an. M. VOLMER[12] hat die thermodynamischen und kinetischen Grundlagen dieser „Keimkatalysen" eingehend entwickelt und auf zahlreiche derartige Fälle hingewiesen. Diese Betrachtungen gelten sowohl für die Tröpfchenbildung aus übersättigten Dämpfen, als auch für die Entstehung fester Stoffe aus Gasen oder aus anderen festen Stoffen; erwähnt seien als derartige Autokatalysen die Verwitterung des Glaubersalzes[13], Umwandlung von Natriumbicarbonat in Carbonat[14], Zerfall von PH_3, AsH_3, H_2S, H_2Se, $Ni(CO)_4$ und SbH_3 an Gefäßwänden[15], Zerfall von $AgMnO_4$[16], Zersetzung der Carbonate von *W, Mg, Pb, Ag, Fe, Co, Zn, Hg*[17]; Bildung von Lithium- bzw. Calciumnitrid aus Lithium bzw. Calcium mit Stickstoff[18] und zahlreiche andere Fälle. Derartige Erscheinungen spielen auch in der Praxis oft eine sehr bedeutsame Rolle; es sei nur darauf verwiesen, daß die Entwicklung des latenten photographischen Bildes als eine derartige Keimkatalyse zu gelten hat.

Als positive Autokatalysen können reaktionskinetisch auch diejenigen Umsetzungen erscheinen, bei denen allmähliche Befreiung eines Katalysators von „reversiblen" Giften erfolgt. So verschwindet

---

[1] Näheres hierzu vgl. diese Enzyklopädie, Bd. I, S. 384 f., sowie T. G. FINZEL, *Journ. Amer. chem. Soc.* 52, 142, 150 [1930]. — [2] Vgl. z. B. Angaben bei G. BREDIG, Inorganic Ferments, l. c.; G. B. TAYLOR, G. B. KISTIAKOWSKY und J. G. PERRY, *Journ. physical Chem.* **34**, 799 1930]. — [3] Vgl. PALMER, *Proceed. Roy. Soc. London* A **98**, 5 [1920]; BROWN und HENKE, *Journ. physical. Chem.* **26**, 715 [1922]. — [4] Entsprechende Beobachtungen an *Ni*-Kontakten: RUSSEL, zitiert in *Journ. physical Chem.* **30**, 163 [1926]. — [5] SiO_2: W. BANCROFT, vgl. 2. Kontaktbericht, Zirkularreihe des Nat. Council Nr. 50. ThO_2: GILFILLAN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **44**, 1323 [1922]. Eisenoxydhydrate: G. F. HÜTTIG und A. ZORNER, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **184**, 180 [1929]. *ZnO*: NATTA, *Giorn. Chim. ind. appl.* **12**, 13 [1930]; *Fe:* WYKOFF und CRITTENDEN, *Journ. Americ. chem. Soc.* **47**, 2866 [1925]. — [6] H. JOHANSSON und SEBELIUS, *B.* **51**, 480 [1918]; J. ZAWIDSKI und J. ZAIKOWSKI, *Chem. Ztrlbl.* **1916**, II, 719. — [7] N. SCHILOW, *Ztschr. physikal. Chem.* **42**, 664 [1903]. — [8] A. SKRABAL, Die induzierten Reaktionen, Samml. Ahrens 1905; WOKER, Katalyse II, 430, 463. — [9] Vgl. Lehrbuch der physikal. Chemie von J. EGGERT. Leipzig 1929, 447. — [10] R. IHLE, *Ztschr. physikal. Chem* **19**, 577 [1896]. — [11] Bd. IV, 766. — [12] *Ztschr. Elektrochem.* **35**, 555 [1929]. — [13] FARADAY, vgl. W. OSTWALD „Allgemeine Chemie", Bd. I, S. 919; 2. Aufl. 1910. — [14] H. LESCOEUR, Ann. Chim. Phys. **6**, 25, 430 [1892]. — [15] C. COHEN, *Ztschr. physikal. Chem.* **25**, 483 [1898]; A. STOCK, E. ECHEANDIA und R. VOIGT, *B.* **41**, 1319 [1908]; M. BODENSTEIN, *Ztschr. physikal. Chem.* **29**, 315, 429 [1899]; A. STOCK und M. GUTTMANN, *B.* **37**, 901 [1904]; M. BODENSTEIN, *Ztschr. physikal. Chem.* **49**, 41 [1904]; A. STOCK und M. BODENSTEIN, *B.* **40**, 570 [1907]; A. STOCK, E. ECHEANDIA und P. R. VOIGT, *B.* **41**, 1309 [1908]; A. MITTASCH, *Ztschr. physikal. Chem.* **40**, 1 [1902]. — [16] A. SIEVERTS und H. THEBERATH, *Ztschr. physikal. Chem.* **100**, 463 [1922] — [17] Vgl z. B. CENTNERSZWER und ANDRUSSOW, *Ztschr. physikal. Chem.* **111**, 79 [1924]; M. CENTNERSZWER und B. BRUZS, ebenda **115**, 365 [1925]; **119**, 405 [1926]; **123**, 111 [1926]; B. BRUZS, *Journ. physical Chem.* **30**, 680 [1925]. — [18] W. FRANKENBURGER, *Ztschr. Elektrochem.* **32**, 481 [1926]; A. v. ANTROPOFF und E. GERMANN, *Ztschr. physikal. Chem.* **137**, 209 [1928].

z. B. die durch die Katalysatorgifte Blausäure oder Kohlenoxyd hervorgebrachte Lähmung der Wasserstoffsuperoxydkatalyse des Platins und der Katalase, indem das „Gift" allmählich von Wasserstoffsuperoxyd verbrannt wird[1]; jedoch zeigt der analoge Fall einer heterogenen Katalyse: zunehmende Wirkungssteigerung eines mit Sauerstoff oder Wasserdampf vergifteten Eisenkontaktes der Ammoniaksynthese bei fortschreitender Entgiftung mit völlig reinem N_2-H_2-Gemisch, daß die Ähnlichkeit zwischen wahren positiven Autokatalysen und Entgiftungsvorgängen rein formaler Natur ist.

Dem Gegenstück der positiven: der negativen Autokatalyse, kann sowohl das Verschwinden eines positiven Katalysators als auch das Auftreten schädigender Stoffe im Lauf des Reaktionsgeschehens zugrunde liegen. Ein Fall der ersten Art ist von F. EBEL beschrieben[2]. Bei der Reaktion zwischen p-Toluolsulfochlorid und Anilin zu p-Toluolsulfoanilid und Anilinchlorhydrat wirkt das bei der Umsetzung verschwindende Anilin katalytisch, so daß sich die Reaktion fortgesetzt verlangsamt. Auch bei der Säuren- und Basenkatalyse existieren derartige Fälle, z. B. Neutralisierung von H-Ionen bei einer von ihnen katalysierten Reaktion[3]. Fälle der zweitgenannten Art — Wirkung von Reaktionsprodukten als negative Katalysatoren — sind folgende: die Wasserbildung bei Veresterungen in absolut alkoholischen Lösungen macht das katalysierende H-Ion durch Hydratation weniger wirksam[4], Reaktionsprodukte lähmen, wie schon erwähnt, oftmals die bei ihrer Entstehung wirkenden Fermente[5] bzw. Kontaktstoffe[6].

„Induzierte" oder „gekoppelte" Reaktionen.

Während bei den eigentlichen Katalysen kein nennenswerter Verbrauch der katalysierenden Zusatzstoffe stattfindet, lassen sich gewisse äußerst langsam oder überhaupt nicht merkbar verlaufende Reaktionen durch Zufügen eines Hilfsstoffes beschleunigen bzw. in Gang setzen. Dabei findet aber, im Gegensatz zu den eigentlichen Katalysen, eine fortlaufende chemische Umwandlung dieses Hilfsstoffes zugleich mit dem Ablauf der verursachten — „induzierten" — Reaktion statt. Das klassische, von KESSLER und namentlich von SCHÖNBEIN studierte Beispiel dieser Art ist das folgende: Bromsäure oxydiert As_2O_3 in Lösung nur äußerst langsam. Fügt man SO_2 hinzu, so erfolgt die Oxydation schnell, u. zw. sowohl die von As_2O_3 als auch die von SO_2. Ebenso wird die langsame Oxydation von Indigo mit Sauerstoff stark beschleunigt, wenn im Reaktionsmedium gleichzeitig Terpentinöl oder Benzaldehyd oxydiert werden; ebenso besteht eine „Kopplung" zwischen der an und für sich äußerst langsamen Oxydation von arsenigsaurem Kalium durch Sauerstoff und derjenigen von Cerosalzen. Ein Charakteristikum dieser vornehmlich von SCHÖNBEIN, M. TRAUBE, ENGLER, WAGNER, SCHAER, LUTHER und MANCHOT studierten gekoppelten Reaktionen — hauptsächlich Oxydationen — ist es, daß die induzierende und die induzierte Reaktion eine Reaktionskomponente, den sog. Aktor, gemeinsam haben. In den obenerwähnten Beispielen ist Sauerstoff der Aktor. Die durch Umsetzung mit dem Aktor das Reaktionsgeschehen in Gang setzende Substanz (SO_2, Terpentinöl, Cerosalze in obigen Beispielen) wird Induktor, die hierdurch zur chemischen Veränderung gebrachte (As_2O_3, Indigo) Acceptor genannt.

Das Verhältnis zwischen der vom Acceptor und der vom Induktor verbrauchten Menge des Aktors nennt man den „Induktionsfaktor"[7]. Als echte „gekoppelte Reaktionen" gelten solche, bei denen dieser Induktionsfaktor eine einfache rationale Zahl ist, d. h. bei welchen Induktor und Acceptor in zueinander stöchiometrisch äquivalenten Mengen chemisch umgewandelt werden[8]. Es liegt in diesen Fällen die Vermutung nahe, daß der Induktor mit dem Aktor mehrere Verbindungen bilden kann, zunächst mit ihm eine höhere Verbindungsstufe bildet und dann mit dem Acceptor unter Abgabe eines stöchiometrisch definierbaren Teiles des Aktors weiterreagiert. Besonders eingehend studiert sind die durch Oxydation von Schwermetallsalzen induzierten Oxydationsreaktionen, für welche spezielle Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus vor allem von MANCHOT und ENGLER entwickelt worden sind (Peroxydbildung aus Schwermetall und Sauerstoff, gefolgt von Oxydbildung unter gleichzeitiger Übertragung des dabei abgegebenen Sauerstoffs an die Acceptorsubstanz).

---

[1] G. BREDIG und K. JKEDA, *Ztschr. physikal. Chem.* **37**, 11, 31 [1901]; G. BREDIG und FORTNER, *B.* **37**, 806 [1904]. — [2] F. EBEL, *B.* **60**, 2079 [1927]. — [3] So wird z. B. die Bildung von Lactonen aus γ-Oxysäuren durch die eigenen H-Ionen beschleunigt, wobei diese aber durch die Reaktion selbst verschwinden (P. HENRY, U. COLLAN, *Ztschr. physikal. Chem.* **10**, 96, 130 [1892]). Hierher gehört auch die Selbstveresterung von Säuren mit Alkoholen unter Verschwinden der katalysierenden H-Ionen (H. GOLDSCHMIDT, *B.* **29**, 2210 [1896]), die unter Verbrauch der katalysierenden OH-Ionen vor sich gehende Verseifung von Estern durch Laugen, die durch H-Ion beschleunigte Hydrolyse des Guanylcyanids, einer schwachen Base, zu Guanylharnstoff, einer starken Base, unter Verbrauch des Katalysators (H. LINDHOLM, *B.* **46**, 156 [1913]). — [4] H. GOLDSCHMIDT, *B.* **39**, 712 [1906]; *Ztschr. physikal. Chem.* **81**, 30 [1912]; **94**, 223 [1920]; Trans. Fard. Soc. **24**, 662 [1929]. — [5] Vgl. z. B. Lähmung des Hefeferments durch Aminosäuren der Polypeptidspaltung, Hemmung des Alkoholzerfalls an Bauxit durch Blockierung des Katalysators durch das dabei gebildete Wasser u. s. w. — [6] So hemmt z. B. der bei Dehydrierung des Äthylalkohols an Cu-Kontakten entstehende Acetaldehyd infolge starker Adsorption am Katalysatormetall die Katalyse (F. H. CONSTABLE, *Journ. Chem. Soc. London* **1927**, 2995, das bei Dehydratisierung des Äthylalkohols entstehende Wasser verlangsamt in analoger Weise die Katalyse dieser Spaltung durch Kieselsäure (H. DOHSE, *Ztschr. physikal. Chem.* B **6**, 343 [1930]. — [7] Vgl. A. SKRABAL, Die induzierten Reaktionen (Stuttgart 1908); C. ENGLER und J. WEISSBERG, Kritische Studien über die Autoxydation (Braunschweig 1904); W. MANCHOT, *A.* **325**, 92, 105 [1902]; R. LUTHER und N. SCHILOW, *Ztschr. physikal. Chem.* **46**, 777 [1903]; C. ENGLER und R. O. HERZOG, *Ztschr. physiol. Chem.* **59**, 327 [1909]; neuere Zusammenstellungen von induzierten Reaktionen vgl. bei D. R. HALE, *Journ. physical Chem.* **33**, 1633 [1929] und W. G. VANNOY, ebenda **33**, 1593 [1929], wo alle Möglichkeiten der Reaktionsmechanismen gemäß einer Systematik von W. BANCROFT diskutiert werden. — [8] W. OSTWALD, *Ztschr. physikal. Chem.* **34**, 248 [1900].

Zwischen diesem Fall der „echten“, durch stöchiometrische Wechselbeziehungen charakterisierten Kopplungsreaktionen und den eigentlichen Katalysen existieren zahlreiche Übergänge, die durch ein starkes Ansteigen des „Induktionsfaktors“, d. h. durch relative Verminderung des Umsatzes an Hilfsstoffen gegenüber dem an Substrat, sich kennzeichnen[1]. Diese hohen Induktionsfaktoren können verschieden verursacht sein: z. B. dadurch, daß die Umsetzung eines einzelnen Induktormoleküls zum Anstoß einer vielgliedrigen Reaktionskette sich umwandelnder Substratmoleküle führt (vgl. S. 469); die Variabilität der Länge solcher Reaktionsketten mit den Versuchsbedingungen drückt sich naturgemäß in entsprechender Veränderlichkeit des Induktionsfaktors aus. Hohe Werte des letzteren ergeben sich auch dann, wenn dem Spiel zwischen induzierender und induzierter Reaktion eine wahre Katalyse parallel geschaltet ist, d. h. wenn die aus Induktor und Aktor nach vollzogener Induktionswirkung verbleibende Verbindung zum Teil wieder in ihre Komponenten zerfällt[2].

Es muß hier allerdings noch bemerkt werden, daß man aus dem chemischen Verbrauch eines Katalysators, mit anderen Worten aus einem Induktionsfaktor $< \infty$, noch keineswegs eindeutig auf das Bestehen einer induzierenden Kopplung schließen darf: in zahlreichen Fällen rührt diese Erscheinung vielmehr daher, daß neben der eigentlichen Katalyse, d. h. der unter ständiger Regenerierung des Zusatzstoffes verlaufende Reaktion, eine diesen verbrauchende, fur die Substratumwandlung aber belanglose Umsetzung einherläuft[3]. Erwähnt sei hier die Oxydation von Natriumthiosulfat mit H_2O_2 durch Cu-Ionen-Katalyse, bei der Cu Ionen durch eine Nebenreaktion mit dem Substrat $Na_2S_2O_3$ unter Bildung von Cu_2S bei höherer Temperatur rasch verbraucht werden[4]. Zahlreiche Beispiele dieser Art finden sich auch unter den Fermentreaktionen.

Während sich somit noch eine enge Verwandtschaft zwischen der chemischen Induktion und der eigentlichen Katalyse bei Reaktionen aufzeigen läßt, die wie die bisher erwähnten stark exotherm sind und im thermodynamischen Sinn freiwillig verlaufen, so ist dies zweifellos nicht mehr der Fall für Reaktionskopplungen, bei denen der Ablauf einer stark energieliefernden Hilfsreaktion derart das thermodynamische Gleichgewicht einer damit gekoppelten Umsetzung verschiebt, daß auch energetisch unfreiwillige Vorgänge erzwungen werden. Natürlich muß dabei der mengenmäßige Umsatz bei der induzierenden Reaktion, welche dank ihrer positiven freien Energie und damit verknüpften Arbeitsleistung das Gleichgewicht der mit ihr gekoppelten Umsetzung verschiebt, recht erheblich sein. Erwähnt sei hier die an sich unfreiwillige Bildung von Wasserstoffsuperoxyd aus Wasser und Sauerstoff durch die mit ihr „gekoppelte“ Oxydation von Zink, die für sich allein unfreiwillige Bildung von Ozon aus Sauerstoff bei niederen Temperaturen durch die freiwillige Oxydation des Phosphors oder durch die Hydrolyse von Fluor.

„Katalysen“ durch Energiezufuhr.

Das gleiche wie für diese Fälle von Energiezufuhr durch chemische Hilfsprozesse gilt von der Beeinflussung bestimmter Umsetzungen durch „fremde“ Energien anderer Art, z. B. durch Strahlungsenergie, elektrische Energie (Elektronen- oder Ionenstoß) u. s. w. Streng genommen dürfen alle diese Fälle nicht mehr unter die eigentlichen Katalysen gerechnet werden, die ja gerade durch die „Geschlossenheit“ ihres Energiehaushaltes und damit durch Unverrückbarkeit ihrer Gleichgewichtslagen charakterisiert sind.

Ebenso wie bei den induzierten Reaktionen lassen sich aber auch hier — u. zw. bei der „Auslösung“ stark exothermer Umsetzungen — Fälle aufzeigen, in denen minimale Mengen zugeführter fremder Energien den Reaktionsmechanismus in Gang zu setzen vermögen. Hierher gehören die photochemischen Kettenreaktionen, bei welchen winzige Strahlungsmengen den Umsatz ganz erheblicher Stoffmengen verursachen, so z. B. die photochemische Chlorknallgasbildung, die

---

[1] Im Falle einer „wahren Katalyse“ erreicht der Induktionsfaktor den Wert ∞, d. h. der Verbrauch des Hilfsstoffes, gemessen an dem des Substrats, ist verschwindend klein. — [2] Es findet in diesen Fällen also eine Konkurrenz zwischen Kopplungsreaktion und eigentlicher Katalyse statt, wobei es ganz vom Geschwindigkeitsverhältnis der Teilreaktionen abhangt, welcher dieser Reaktionsmechanismen in den Vordergrund tritt. Beispiele für die je nach den Versuchsbedingungen so zustandekommenden Abstufungen derselben Reaktion von eigentlicher Katalyse zu induzierter Reaktion sind: der Bleikammerprozeß, die MoO_3-Katalyse der Jodwasserstoffoxydation durch H_2O_2 (BRODE, *Ztschr. physikal. Chem.* **37**, 281 [1901]), die Oxydation der Glucose mit O_2 in Anwesenheit von Cerosalzen (ENGLER und WEISSBERG, l. c.). Besonders gut ausgearbeitete Fälle: Oxydation von phosphoriger Säure mit K-Persulfat in Gegenwart von HJ (W. FEDERLIN, *Ztschr. physikal. Chem.* **41**, 565 [1902]) sowie die Oxydation von Natriumthiosulfat mit H_2O_2 in Gegenwart von HJ, ferner der Zerfall von H_2O_2 zu H_2O und O_2 mit Jodkatalyse (E. ABEL, *Ztschr. Elektrochem.* **13**, 355 [1907]; **14**, 598 [1908]; **19**, 935 [1913]; *Ztschr. physikal. Chem.* **96**, 1 [1920]; **136**, 161 [1928]). — [3] Vgl. S. 488. Ein Fall dieser Art ist die Katalyse der Diazoessigesterhydrolyse durch HCl, bei welcher der Katalysator HCl in einer Nebenreaktion (Umsetzung mit Diazoessigester zu Chloressigester) verbraucht wird (vgl. W. FRAENKEL, *Ztschr. physikal. Chem.* **60**, 220 [1907]; H. LACHS, ebenda **73**, 291 [1910]; P. F. RIPLEY, *B.* **40**, 4015 [1907]; B. HOLMBERG, ebenda **41**, 1341 [1908]). — [4] E. ABEL, *Monatsh. Chem.* **34**, 1339, 1361 [1913]; über ähnliche Fälle vgl. bei E. SPITALSKY. *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **56**, 80 [1907]; J. BRODE, *Ztschr. physikal. Chem.* **37**, 271 [1901].

photochemisch induzierte Benzaldehyd- oder Sulfitoxydation, ferner als Beispiel einer andersartigen Auslösung die Funkenzündung von Knallgasgemischen u. s. w. Man kann es in diesen Fällen vertreten, von „Lichtkatalysen" u. s. w. zu sprechen, obgleich streng genommen die Zufuhr fremder freier Energie an sich dem Begriff einer Katalyse widerspricht.

Zweifellos ist es aber unrichtig, ausgesprochen energiespeichernde, durch Strahlungszufuhr oder elektrische Energie u. s. w. erzwungene Umsetzungen noch zu den Katalysen zu zählen. So sind z. B. die photochemischen Zersetzungen gewisser Verbindungen (Silbersalze u. s. w.), die Kohlensäureassimilation der Pflanzen und ähnliche thermodynamisch ganz ungünstig liegende Reaktionen keineswegs Katalysen. Auch die bei diesen Vorgängen oftmals in Aktion tretenden Überträger der Strahlungsenergie (z. B. Metallatome bei Übertragung von Resonanzstrahlung, Chlorophyll bei der Kohlensäureassimilation, Farbstoffe bei der Silbersalzphotolyse) sind nicht als Katalysatoren, sondern als Sensibilisatoren anzusprechen. Dies schließt es aber nicht aus, daß neben diesen nichtkatalytischen Vorgängen auch solche rein katalytischer Natur einherzulaufen vermögen: gerade bei der Kohlensäureassimilation, bei der photochemischen Zersetzung der Kohlenoxydverbindungen des Hämoglobins und sonstiger Atmungsfermente scheinen Oberflächenkatalysen wesentlich mitzuwirken.

Katalysen in der belebten Natur als Vorbild der technischen Katalysen.

Ein Überblick über die bisherigen katalytischen Verfahren der Technik erweist die außerordentlich vielfältige Anwendbarkeit der Kontaktverfahren als Hilfsmittel zur zeitsparenden, bewußt gelenkten Erzeugung chemischer Produkte der verschiedensten Art. So zahlreich aber auch die bisher in der Industrie entwickelten katalytischen Prozesse sind, so sind sie doch, was die Ökonomie, die spezifische Lenkbarkeit nach ganz bestimmten Richtungen und den Ablauf unter möglichst gelinden Bedingungen betrifft, noch weit von dem entfernt, was die belebte Natur uns täglich als eine Symphonie katalytischer Geschehnisse vorführt.[1] Im pflanzlichen und tierischen Organismus spielen sich — ohne Anwendung gewaltsamer Hilfsmittel, wie hoher Gasdrucke oder hoher Temperaturen — die eigenartigsten katalytischen Umsetzungen im harmonischen Zusammenwirken ab: hier gibt es homogene und mikroheterogene Katalysen, verursacht durch anorganische und organische Katalysatoren, Reaktionen an feinsten Oberflächen, die unter Mitwirkung der Strahlungsenergie „chemisch träge" Gase, wie die Kohlensäure, zu hochmolekularen Verbindungen umwandeln, Prozesse, bei denen die komplizierten Substanzen der pflanzlichen und tierischen Organismen mit Leichtigkeit aus den einfachsten Komponenten aufgebaut werden. Der größte Teil dieser Reaktionen ist, so Vielversprechendes auch die Forschung schon geleistet hat, noch unerforscht. Es ist vorauszusehen, daß eine zukünftige Technik sich noch mehr als bisher die Natur zum Vorbild wird nehmen müssen, um die Möglichkeiten voll auszuschöpfen, welche die Erforschung und Meisterung der katalytischen Phänomene bietet.

Literatur: 1. Abhandlungen (vor allem Sammelreferate und zusammenfassende Vortrage): W. OSTWALD, Uber Katalyse. Vortrag, Leipzig 1902. — G. BREDIG, Anorganische Fermente. Leipzig 1901, Inorganic Ferments, Colloid Chemistry 2, 327 [1928]. — ZELINSKY, Katalyse, und MEISENHEIMER, Enzyme in WEYLS Methoden der org. Chemie, Bd. II (1), Leipzig 1911, S. 277, 310 — E. ABEL, Uber Katalyse. *Ztschr. Elektrochem.* **19**, 933 [1913] — A MITTASCH, Bemerkungen zur Katalyse. *B* **59**, 13 [1926]. — W FRANKENBURGER, Neuere Forschungen auf dem Gebiete der heterogenen Katalyse. *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 523 und 561 [1928]; ferner fortlaufend: Die Katalysenschau in der *Ztschr. Elektrochem.* — E. SAUTER, Katalyse und Sorption. Dresden und Leipzig 1929 — C. KRAUCH, *Petroleum* **23**, 1213, 1240 [1927] und 25, 699 [1929]. — F. FISCHER, *Brennstoff-Chem.* 8, 226 [1927]. — Die heterogene Katalyse (44 Vortrage, gehalten auf der Hauptversammlung 1929 der Deutschen

[1] Vgl. dazu auch R. WILLSTATTER, Lebensvorgänge und technische Methoden. *Osterr. Chemiker-Ztg.* **32**, 107 [1929].

Bunsengesellschaft). Berlin 1929/30. Tagung der Faraday Soc. 24 [1928]. – Réunion internationale de Chimie Physique, Paris 1928, und schließlich die Berichte des Komitees für Kontaktanalyse: Nr. 1 von W. D. BANCROFT, *Journ. Ind. engin. Chem.* **14**, 326, 444, 545, 642 [1922], Nr. 2 von W. D. BANCROFT, National Council Nr. 50 [1923], Nr. 3 von H. S. TAYLOR. *Journ. physical Chem.* **28**, 897 [1924], Nr. 4 von H. S. TAYLOR, ebenda **30**, 145 [1926], Nr. 5 von E. E. REID, ebenda **31**, 1121–1149 [1927] und Nr. 6 von R. E. BURK, ebenda **32**, 1601–1645 [1928].

2 Buchliteratur: Der Abschnitt Katalyse in den Lehrbüchern von W. OSTWALD, Lehrbuch der allgem. Chemie (6), Dresden und Leipzig 1920, S. 527. – W. NERNST, Theoretische Chemie (10–15). Stuttgart 1926, S 538, 636, 662. – A. EUCKEN (3), Leipzig 1929, S. 602, 609, 624. – J. EGGERT, (2) Leipzig, 246, 437 u. s. w. – H. BRUCKNER, Katalytische Reaktionen in der organisch-chemischen Industrie. Dresden 1930. – HOUBEN, Methoden der organischen Chemie. Bd. II, 3. Aufl., Leipzig 1925, S. 464 (verfaßt von H. MEERWEIN). – G. WOKER, Die Katalyse. Stuttgart 1910–1924. – R. BAUER † und H. WIELAND, Reduktion und Hydrierung organischer Verbindungen. Leipzig 1918. – H. WOLBLING, Die Hydrierung mit besonderer Berücksichtigung der Brennstoffe und ihrer Destillationsprodukte. Halle 1926. – A. SKITA, Katalytische Reduktionen organischer Verbindungen. Stuttgart [1912]. – G. M. SCHWAB, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. Berlin 1928. 7. Bd. 1928 S. 276. – W. HUCKEL, Katalyse mit kolloidalen Metallen. Leipzig 1927. – O. WARBURG, Über die katalytischen Wirkungen der lebendigen Substanz. Berlin 1928. – C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen (besonders Bd. 4: Die Technologie der Fermente). Leipzig 1929. – R. WILLSTÄTTER, Untersuchungen über Enzyme. Berlin 1928, außerdem unter Fermente, Bd. V, 169. – J. N. BRONSTED, Acid and Basic Catalysis in Chemical Reviews 5 [1928], 231. – W. N. IPATIEW, Aluminiumoxyd als Katalysator in der organischen Chemie (Deutsch von C. FREITAG) 1. Aufl. Leipzig 1929. – E. AUDIBERT, Etudes de l'action des catalyseurs u. s. w. Paris 1928. – P. SABATIER, Die Katalyse in der organischen Chemie (2) (deutsch von FINKELSTEIN mit einer Ergänzung von HÄUBER). Leipzig 1927. – P. SASCAL, Synthèses et Catalyses Industrielles. Paris 1924. – C. ELLIS, Hydrogenation of oils (2) 1919. – MAXTED, Catalytic Hydrogenation and Reduction. London 1919. – HENDERSON, Catalysis in Industrial Chemistry. London 1919. – F. O. RICE, The Mechanism of homogeneous organic Reactions from the Physical Chemical Standpoint. New York 1928. – E. K. RIDEAL and H. S. TAYLOR, Catalysis in Theory and Practice. London 1926. – ST. J. GREEN, Industrial Catalysis. London 1928. – I. P. HILDITCH, Catalytic Processes in applied Chemistry. London 1929. – C. W. HINSHELWOOD, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme (deutsch von PIETSCH und WILKE) Leipzig 1928. *W. Frankenburger* und *F. Dürr.*

Katanole (*I. G.*) sind die von *Bayer* aufgefundenen Schweflungsprodukte von Phenol, Kresol und seinen Derivaten mit ausgesprochenen substantiven Eigenschaften. Sie finden an Stelle von Tannin Verwendung zur Fixation von basischen Farbstoffen. Die Färbungen sind unempfindlich gegen Eisensalze (*D. R. P.* 348 530, 382 423, 390 931, 400 242, 406 675, 409 783). Ähnliche Produkte sind auch in den *D. R. P.* 399 898, 400 776 von *M. L. B.* beschrieben. Über ihre Verwendung in der Druckerei s. Bd. **III**, 773, in der Färberei s. Bd. **V**, 12, 54; sie dienen ferner zur Herstellung von Farblacken (Bd. **V**, 84). *Ullmann.*

Katigenfarbstoffe (*I. G.*) sind Schwefelfarbstoffe vom Charakter der Auronal- und Immedialfarbstoffe, Bd. **I**, 806 und **VI**, 221.

Im Handel sind folgende Marken: Katigenazurin WR extra *konz.*, 1910; -blau B, 1904; -blauschwarz 4 B extra 1912, NB extra, 1904, R; -braun RR, 4 R, V extra, 1905; -brillantgrün G, 1908, 3 G, 1910, 5 G; -brillantschwarz BR extra *konz.*, 1914, -bronze Gl, 1910; -chromblau 5 G, 1910; -dunkelblau G, 1914, R extra, 1905; -dunkelbraun B, 1913; -gelb G, GG extra, GR extra, 1910; gelbbraun GG, GGL extra, 1913, GR, O extra, RL, 3 RL, R extra, 1912; -grün 2 B, 1904, 2 BX, 4 B, 2 G, 1911 und MK extra 1913; -indigo Cl, 5 G *konz.*, 1913, FR extra *konz.*, RL extra, 1907; catechu B, 1906, BF, 1913, GK, 1921; -khaki G extra, 1904; -olive GN, 1900; -orange FR, O; -rotbraun R, 1904, 3 R, 1907, 6 R, 1909, 9 R extra, 1912; -schwarz BFC extra, 1909, SWR extra, T extra *konz.*, 1907 (= Auronalschwarz, Bd. **I**, 807), TW extra, VO, WR extra; -schwarzbraun B extra, *konz.*, 1904, BR extra *konz.*, BS extra *konz*, 1910, BW extra *konz.*, GN extra *konz.*, 1913, N extra *konz.* (entspricht dem alten Cachou de Laval), R extra *konz.*, 1904, SH; -tiefgrün 5 B extra *konz.*, 1908; -tiefschwarz B, 1907, BC, BN, 1921, BW 1909, FGC, 1921, WR, 1909; -violett B, 3 R, 1905–1911. *Ristenpart.*

Kautschuk (Federharz, Gummi elasticum, India Rubber, Rubber) ist die Bezeichnung für ein durch seine hohen elastischen Eigenschaften sich vor allen anderen Naturprodukten auszeichnendes Gel, das in der Hauptsache aus den Milchsäften verschiedener in den Tropen beheimateter Pflanzen gewonnen wird und in bezug auf seine mannigfache Verwendungsmöglichkeit wohl das wichtigste Naturkolloid ist. Vereinzelte Kautschukarten finden sich jedoch bereits in der Pflanze in verfestigter Form vor, so daß ihre Gewinnung nicht durch Entnahme des Milchsaftes, sondern durch regelrechte Extraktion der Pflanzenteile vor sich geht, welche die verfestigte Substanz enthalten.

In der Natur kommt dieser Kohlenwasserstoff, welcher die empirische Formel $(C_5H_8)_x$ aufweist, niemals im reinen Zustande vor, sondern er ist, je nach der Pflanzengattung, aus der er gewonnen wird, mit den verschiedensten Substanzen vermengt, von denen vornehmlich Eiweiß, Zucker, Harze und Mineralsalze (Magnesium-, Calciumsalze sowie Phosphate) genannt werden müssen. Wenn auch diese Substanzen bei den Kautschukarten, die industriell besondere Bedeutung gewonnen haben, nur einen geringen Prozentsatz der Gesamttrockensubstanz ausmachen, so ist die Anwesenheit des einen oder anderen hiervon auch für die weitere Verarbeitung und insbesondere für die Qualitäten der daraus hergestellten Kautschukwaren von Bedeutung.

Geschichtliches. Den ersten geschichtlichen Hinweis auf die Verwendung von Kautschuk verdanken wir den Forschungen über die Majakultur, welche eindeutig ergeben haben, daß die Maja-Indianer bereits im 11. Jahrhundert Spielbälle aus einer Masse herstellten, welche als Kautschuk identifiziert werden konnte. Die ersten authentischen Nachrichten über dieses wichtige Naturkolloid entnehmen wir dem im Jahre 1525 erschienenen Buch „De Orbo Nuovo" von PIETRO MARTYRE D'ANGHIERA. Eine weitere Mitteilung darüber erfolgte von dem Spanier FERNANDÉS D'OVIDEO Y VALDEZ in seiner 1536 zu Madrid erschienenen „Historia General y Natural de Las Indias". Eine genaue Beschreibung der Gewinnung des Kautschuks, sowie die Übersendung der ersten Proben dieser Substanz an die französische Akademie der Wissenschaften verdanken wir CHARLES MARIE DE LA CONDAMINE, welcher im Jahre 1735 die Provinzen Quito und Esmeralda bereiste. CONDAMINE war auch der erste, welcher mitteilte, daß die Eingeborenen diese Substanz aus dem milchigen Saft eines Baumes gewinnen, den sie „Hévé" nennen. (Der auch heute noch wichtigste Kautschukbaum ist bekanntlich die in Brasilien beheimatete, zu den Euphorbiaceen gehörende Hevea brasiliensis Müll. Arg.) CONDAMINE berichtet auch, daß die Eingeborenen des Amazonas diesen Baum „Cahutschu" nennen (caa = Holz, o-chu = Rinnen, Tränen), worauf wohl von den Franzosen das Wort „caoutchouc" (Kautschuk) geprägt wurde.

Die ersten chemischen Untersuchungen dieses Milchsaftes und des daraus durch Trocknen erzielbaren Produktes verdanken wir FRESNEAU, welcher im Jahre 1751 ebenfalls der Pariser Akademie einen ausführlichen Bericht erstattete. In den deutschsprechenden Ländern wurde auf Grund der ersten Mitteilungen, die von einem elastischen Harz sprachen, diese Substanz mit der Bezeichnung Federharz belegt, ein Ausdruck, der in alten Lehrbüchern und Nachschlagewerken noch häufig zu finden ist. Die Bezeichnung India rubber wird dem englischen Chemiker PRIESTLEY zugeschrieben, welcher im Jahre 1770 die Feststellung machte, daß man durch Reiben mit dieser Substanz leicht Bleistiftstriche vom Papier entfernen kann. (Die Bezeichnung „India" bezieht sich in diesem Falle naturgemäß auf Westindien.) Die von CONDAMINE und FRESNEAU übersandten Gegenstände, wie Schuhe, Flaschen u. dgl, stellten die Eingeborenen durch Aufträufeln des Milchsaftes (Latex) auf poröse Tonformen entsprechender Gestalt und Trocknen des erzielten Überzuges her, wobei die gewünschte Schichtdicke durch mehrmaliges Übergießen oder Tauchen erzielt wurde. Nach Trocknung der letzten Schicht wurde dann die Tonform zerdrückt und der Tonstaub aus der jeweiligen Öffnung entfernt. Vielfach hat man noch in von Eingeborenen hergestellten Gegenständen das Vorhandensein von Schwefel nachweisen können. Es konnte auch tatsächlich festgestellt werden, daß die Eingeborenen schon vor längerer Zeit dem Latex Schießpulver (Schwarzpulver) beimengten, da sie gefunden hatten, daß derartige Zusätze sowohl die Klebrigkeit der fertigen Gegenstände beseitigten, als auch Produkte erzielten, die erhöhte Strammheit aufwiesen. In diesem Zusammenhang sei auf die weiter unten zu besprechende Einwirkung des Schwefels und des Rußes, letzterer als verstärkender Zusatz, verwiesen.

Der Umstand, daß aber der Latex, wie bereits FRESNEAU festgestellt hatte, außerordentlich labil ist, verhinderte zur damaligen Zeit seine Versendung nach Europa, so daß die ersten zur Untersuchung gelangten Muster aus bereits eingetrocknetem Milchsaft bestanden. Die damaligen Forscher bemühten sich daher, in erster Linie Wege zu finden, dieses elastische Gel wieder in den flüssigen Zustand überzuführen, um auf diese Weise die verschiedensten Gegenstände herstellen zu können, wobei es vornehmlich auf die Erzeugung wasserdichter Gewebe, Spritzen, Röhrchen u. dgl. ankam.

Kurze Zeit darauf wurde festgestellt, daß sich Kautschuk in verschiedenen organischen Lösungsmitteln zu einer viscosen, zähen Flüssigkeit lösen läßt, und man begann mit der Herstellung der verschiedensten Gegenstände, indem man die mittels Lösungsmittel aus Rohkautschuk gewonnene teigige Masse auf Platten ausgoß und nach Verdunsten des Lösungsmittels sie z. B. über einen Dorn legte, um so schlauchähnliche Gegenstände herzustellen, während wasserdichte Kleidungsstücke einfach durch Auftragen der Teigmasse auf Stoffbahnen angefertigt wurden. Die industrielle Verwertung dieser Substanz litt aber an dem Umstande, daß so hergestellte Gegenstände eine sehr kurze Lebensdauer aufwiesen, und ferner darunter, daß ihre Oberfläche eine starke, kaum zu beseitigende Klebrigkeit besaß. Für wasserdichte Bekleidungsstücke versuchte man damals, diesem Übelstande dadurch abzuhelfen, daß man zwei Stoffbahnen durch eine Kautschukzwischenschicht verband, wodurch die Wasserdichtigkeit erzielt wurde, ohne daß man eine klebrige Oberfläche erhielt. (Diese Art der Herstellung wurde von MACINTOSH eingeführt; deshalb werden auch heute noch vielfach derartig dublierte Regenmäntelstoffe mit dem Namen „Macintosh“ bezeichnet.)

Die Entwicklung der Kautschukindustrie wäre wohl nicht erheblich weiter gekommen, wenn nicht im Jahre 1838 GOODYEAR in Amerika und 1843 unabhängig von ihm TH. HANCOCK in England die Feststellung gemacht hätten, daß Kautschuk, mit Schwefel vermengt und erhitzt, bzw. in ein Bad von flüssigem Schwefel getaucht, seine physikalischen Eigenschaften weitgehend ändert und ein schwefelhaltiges Produkt liefert, welches gegen Temperaturunterschiede unempfindlich ist, keine klebenden Eigenschaften mehr besitzt und ferner die elastischen Eigenschaften in erhöhtem Maße zeigt. HANCOCK belegte die Umwandlung mit dem Ausdruck „Vulcanisation“. Diese Erscheinung hatte bereits im Jahre 1832 F. LÜDERSDORFF festgestellt, ohne sich aber der Tragweite dieser Entdeckung bewußt zu sein. Wenige Jahre später (1846) fand ALEXANDER PARKES, daß man bei dünnen Kautschukplatten dieselbe Veränderung herbeiführen kann, wenn man sie in eine Lösung von Chlorschwefel oder in Chlorschwefeldampf bringt. Ähnliche Ergebnisse erzielte im Jahre 1921 PEACHEY durch Einbringen des Kautschuks in ein Gasgemisch, bestehend aus H_2S und SO_2.

Wir verdanken TH. HANCOCK noch einen weiteren wesentlichen Fortschritt in der Verarbeitung von Rohkautschuk im großen. Er ist es nämlich, der im Jahre 1820 festgestellt hat (im Jahre 1832 bekanntgegeben), daß Rohkautschuk, maschinell zerrissen oder zwischen Walzen geknetet, plastisch wird, und in diesem Zustande geeignet ist, verschiedene Füllstoffe, wie vor allem Schwefel, homogen aufzunehmen. Die bei dem von HANCOCK als Mastikation bezeichneten Vorgang verlorengehende Elastizität wird bei der Vulkanisation wieder zum großen Teil rückgewonnen. Die von HANCOCK konstruierte Maschine, die er „Pickle“ nannte, ist schematisch aus Abb. 162 ersichtlich.

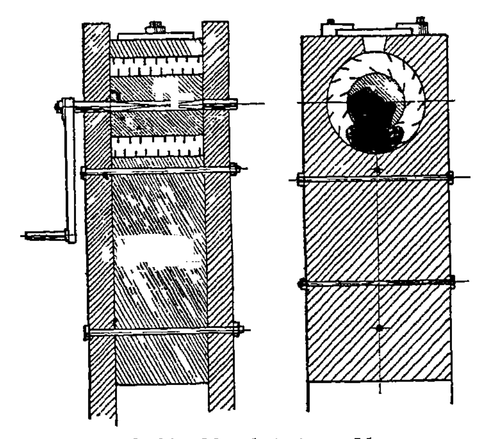


Abb. 162. Pickle (Mastikator) von HANCOCK.

Hancock hat auch mehrfach versucht, die Kautschukmilch (Latex) als solche zur Herstellung verschiedener Gegenstände in Anlehnung an die von den Eingeborenen übermittelten Herstellungsmethoden zu verwenden. Doch scheiterten seine ersten Versuche um das Jahr 1824 an der Unbeständigkeit des Milchsaftes. Er sowie sein Bruder Charles stellten dann in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts die Versuche ein, obwohl man inzwischen die Feststellung gemacht hatte, daß der Latex, mit Ammoniak versetzt, ohne weiteres in flüssigem Zustande transportiert werden kann. Der Grund hierfür war rein ökonomisch, da nach Ansicht von Hancock der Transport von $^2/_3$ des Gesamtvolumens an unnützem Wasser sich nicht rentieren könne. (Normaler Hevea-Latex enthält durchschnittlich 33 % Kautschuksubstanz, 5—7 % Nichtkautschukbestandteile, während der Rest Wasser ist.)

Vorkommen. Wenn auch die Zahl der Gewächse, die in ihrem Milchsaft kautschukartige Substanzen führen, sich auf weit über 200 beläuft, haben von diesen nur verhältnismaßig wenige industrielle Bedeutung gewonnen. Ihr Vorkommen ist an eine schmale Äquatorialzone gebunden, deren nördliche und südliche Begrenzung man mit den beiden Wendekreisen festlegen kann. Diese geographische Beschränkung des Vorkommens ergibt zwangläufig drei Hauptproduktionszentren, u. zw. das äquatoriale Amerika (die Urwälder des Amazonas und seiner Nebenflüsse), das äquatoriale Afrika und Hinterindien, die Malaiische Halbinsel und Sumatra, Java, Borneo, außerdem noch Ceylon und der südliche Teil der Halbinsel Vorderindiens sowie die Provinz Saigon (Französisch-Indochina); in letzter Zeit sollen allerdings auch auf den südlichen Inseln der Philippinen erfolgreich Kautschukplantagen angelegt worden sein. Die wichtigsten Kautschuk liefernden Pflanzen gehören in die Familie der Euphorbiaceen, Apocynaceen, Asclepiadaceen. Unter diesen wieder nehmen die über 20 Varietäten der Hevea, die zu der Familie der Euphorbiaceen gehören, die wichtigste Stelle ein. Die an sich in Brasilien beheimatete Hevea brasiliensis wurde 1876 nach Ostasien verpflanzt (s. w. u.). Da die Hevea in bezug auf Klima und Bodenbeschaffenheit ziemlich anspruchsvoll ist, war ihre Verpflanzung, z. B. nach Afrika, von nicht sehr großem Erfolg begleitet, wohingegen die vor allem in bezug auf Feuchtigkeit weniger anspruchsvolle Manihot glaciovii in Afrika sehr gut gedeiht. Außer den vorerwähnten, in Südamerika beheimateten Bäumen sind noch die ebenfalls dorthin gehörige Castilloa elastica sowie die in Afrika beheimatete Kickxia, zu den wichtigsten Kautschukbäumen gehörend, zu nennen. Von den nicht Milchsaft liefernden Arten sei vor allem die in Mexiko beheimatete und in den letzten Jahren in Californien plantagenmäßig gezogene Guayulepflanze genannt, aus welcher man durch Extraktion den als erweichenden Zusatz zu Kautschukmischungen bekannten Guayule-Kautschuk gewinnt.

Chemisch dem Kautschuk weitgehendst verwandt, aber in ihren physikalischen Eigenschaften erheblich verschieden, sind die unter dem Namen Guttapercha und Balata bekannten Kohlenwasserstoffe, welche vornehmlich in Südamerika (Guyana), auf den Sundainseln und in Neu-Guinea bodenständig sind. Die Guttapercha sowie die Balata gehören zu der Familie der Sapotaceen. Während man noch vor kurzem den sich sehr rasch verdickenden Milchsaft aus diesen Bäumen durch Fällen derselben und Ausblutenlassen raubbaumäßig gewann, wird heute die Guttapercha vielfach durch Extraktion aus den Blättern des Baumes erhalten. Mitunter gewinnt man die Guttapercha ebenso wie die Balata durch Anbringung zahlreicher sich über die Gesamtlänge des Stammes erstreckender Zapfschnitte, von welchen der austretende und dort rasch sich verdickende Milchsaft nach vollkommener Trocknung in dünner Bandform abgerollt wird. Auf diese Weise ist es möglich, den Baum am Leben zu erhalten und ihn nach mehreren Jahren neuerlich der Zapfung zu unterwerfen. Die Produkte unterscheiden sich von Rohkautschuk chemisch durch die Anwesenheit erheblicher Harzmengen und durch das Fehlen der den Kautschuk auszeichnenden elastischen Eigenschaften. Dafür sind diese Kohlen-

wasserstoffe aber thermoplastisch, d. h. sie sind bei gewöhnlicher Temperatur zäh und hart, lassen sich aber bei erhöhter Temperatur oder in heißem Wasser biegen oder andersartig formen.

Ihre große Bedeutung fanden diese Produkte durch die Feststellung WERNER VON SIEMENS' (1846), daß sie bei hoher chemischer Widerstandsfähigkeit ein hervorragendes Isolationsvermögen für den elektrischen Strom aufweisen. In letzter Zeit ist allerdings ein nicht unerheblicher Rückgang im Verbrauch dieser Produkte zu bemerken. Infolge der an sich schwierigen und zeitraubenden Gewinnung ist natürlich der Preis der Produkte erheblich höher als der von Rohkautschuk; man hat daher Mittel und Wege gesucht, dem Rohkautschuk durch verschiedenartigste Zusätze zumindest ähnliche Eigenschaften zu verleihen, und hat hierdurch den Verbrauch von Guttapercha und Balata ständig herabgesetzt.

Während der Verbrauch an Kautschuk im Jahre 1836 mit 121 *t* angegeben wird und ausschließlich aus Brasilien gedeckt wurde, stieg der Verbrauch um die Jahrhundertwende erheblich an und erreichte, abgesehen von einigen durch den Weltkrieg bedingten Rückschlägen, im Jahre 1927 etwa 606000 englische *t*. Der sich in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts immer deutlicher bemerkbar machende Anstieg des Welt-Kautschukkonsums ließ die Frage nach rationeller Produktionssteigerung immer dringlicher werden. Hier haben die Engländer in weiser Voraussicht und unter Berücksichtigung ihres ausgedehnten ostasiatischen Kolonialbesitzes rechtzeitig Schritte unternommen, um sich von Brasilien unabhängig zu machen, zumal man sich schon damals im klaren darüber war, daß der in Brasilien betriebene Raubbau nicht in der Lage sein würde, mit dem steigenden Konsum auch nur annähernd Schritt zu halten, und nachdem die Versuche, die in anderen tropischen Gegenden wachsenden Kautschukarten zu verwerten, nicht günstig ausgefallen waren.

Im Jahre 1876 gelang es schließlich dem in Santarem als Pflanzer ansässigen Engländer (Sir) HENRY WICKHAM, 70000 Samen der Hevea zu sammeln und sie auf einem eigens zu diesem Zwecke gecharterten Dampfer in den botanischen Garten nach Kew (London) zu befördern. Von den hier ausgesetzten Samen konnten nur etwa 2000 Stück zum Keimen gebracht werden, die dann von hier als junge Pflänzlinge nach Heneratgoda auf Ceylon und nach Singapore versandt wurden. Während einige der in Heneratgoda ausgesetzten Samen weiter gediehen und noch heute im botanischen Garten dortselbst vorhanden sind, gingen die nach Singapore gesandten Pflanzen zugrunde. Man hatte aber auch eine kleine Anzahl von Pflänzlingen an den Residenten von Perak gesandt, welcher sie in dem Residenzgarten aussetzte, und diese Bäume gediehen erstaunlicherweise über alles Erwarten gut. Soweit die malaiische Halbinsel und Holländisch-Ostindien in Betracht kommen, muß man daher diese Bäume als die eigentlichen Stammpflanzen ansehen. Mit der Verpflanzung des Kautschukbaumes aus Brasilien war aber noch nicht alles getan. Man mußte jetzt vielmehr Methoden ausarbeiten, die eine sachgemäße Zapfung gewährleisteten, ohne daß der Baum hierdurch Schaden litt. Wenn man bedenkt, daß bei diesen ersten Versuchen dennoch viel gesündigt worden ist, die ersten gepflanzten Bäume auch heute noch bei den täglich oder jeden zweiten Tag erfolgenden Zapfungen in ungeminderter Stärke Latex liefern, so erhellt daraus, daß der Heveabaum verhältnismäßig drastische Behandlung verträgt und überdauern kann. Heute ist die Art und Weise der Zapfung weitgehendst systematisiert, so daß man bei den heute gepflanzten Bäumen wohl mit einem noch erheblich größeren Lebensalter wird rechnen können (Heute stehen in Malaiisch-Indien und Holländisch-Indien ungefähr 2000000 *ha* unter Kautschukkultur.)

Wie die nachstehenden Tabellen zeigen, ist die Menge des produzierten Plantagenkautschuks seit dem Jahre 1911 in ständigem starkem Anwachsen begriffen. Ein besonders starker Sprung liegt zwischen den Jahren 1913 und 1914. Der brasilianische Kautschuk weist hingegen von den Jahren 1913 und 1914 an eine fast ständig wachsende Abnahme auf. Der Grund für diese Erscheinung ist, daß um

die Zeit 1913–1914, vor allem aber in den Jahren 1916–1917, all die Plantagen zur Ausbeutung gelangten, die im Jahre 1910 anläßlich der Hochkonjunktur des Kautschuks errichtet wurden. Der brasilianische Kautschuk konnte weder dem Überangebot noch dem Preise nach mit dem Plantagenkautschuk konkurrieren, so daß das Interesse an der Kautschukgewinnung in Brasilien zu sinken begann.

Preisbewegung von Rohgummi in London[1] (sh u. d.)

Jahr	Pflanzungsgummi (Standard Crepe)		Fine hard Para		Jahr	Pflanzungsgummi (Standard Crepe)		Fine hard Para	
	Höchstpreis	Niedrigstpreis	Höchstpreis	Niedrigstpreis		Höchstpreis	Niedrigstpreis	Höchstpreis	Niedrigstpreis
1909	9/3	5/3	9/1½	5/0	1920	2/10¼	0/10	2/8	1/0¼
1910	12/9	5/7	12/6½	5/10	1921	1/3½	0/8	1/2½	0/10
1911	7/3	4/6	7/2	3/10	1922	1/2½	0/6¾	1/1¾	0/9¾
1912	5/9	4/1	5/2½	4/3	1923	1/6½	1/1¼	1/5¼	1/0¼
1913	4/6½	2 0	4 7	3/0½	1924	1/8	0/9⅝	1/7½	0/10½
1914	3/0	1/11½	3/2¾	2/6	1925	4 8	1/4⅝	4/6	1/5
1915	4/1½	1/11¾	3 8¾	2/4½	1926	3/8	1/5⅝	3/9	1/4¼
1916	4/3½	2/1¾	4/1	2/7¼	1927	1/8¾	1/3¼	1/6¼	1/2
1917	3/4½	2/2¾	3/5	2/5½	1928	1/7⅛	0/7⅜	1/5	0/9¾
1918	2/6¾	2/1	3/8	2/7	1929	1/1⅜	0/7⅝	1/1½	0 8½
1919	2/11	1/8	2/8	2/4¼					

[1] Den monatlichen Tabellen von W. H. RICKINSON, London, entnommen.

Rohgummi-Welterzeugung (englische Tonnen)

Jahr	Pflanzungsgummi	Brasilgummi	Rest	Insgesamt	Jahr	Pflanzungsgummi	Brasilgummi	Rest	Insgesamt
1900	4	26 750	27 136	53 890	1917	213 070	39 370	13 258	265 698
1905	145	35 000	27 000	62 145	1918	255 950	30 700	9 929	296 579
1906	510	36 000	29 700	66 210	1919	285 225	34 285	7 350	326 860
1907	1 000	38 000	30 000	69 000	1920	304 816	30 790	8 125	343 731
1908	1 800	39 000	24 600	65 400	1921	271 233	19 837	2 890	293 960
1909	3 600	42 000	24 000	69 600	1922	354 980	21 755	3 205	379 920
1910	8 200	40 800	21 500	70 500	1923	384 771	22 580	5 420	412 771
1911	14 419	37 730	23 000	75 149	1924	391 607	23 514	6 096	421 217
1912	28 518	42 410	28 000	98 928	1925	481 955	27 386	6 735	516 079
1913	47 618	39 370	21 452	108 440	1926	576 955	26 433	11 390	614 778
1914	71 380	37 000	12 000	120 380	1927	567 504	30 952	6 740	605 196
1915	107 867	37 220	13 615	158 702	1928	620 168	24 556	4 950	649 674
1916	152 650	36 500	12 448	201 598					

Trotz dieser zunehmenden Kautschukproduktion zeigt die Tabelle über die Preisgestaltung vom Jahre 1916 an ein ständiges Fallen der Preise. Um einen völligen Ruin der Plantagenwirtschaft zu verhindern, haben vor allem die Engländer durch Einschränkung der Produktionsfähigkeit der Plantagen versucht, den Markt zu stabilisieren. Diese groß angelegte, durch eine Serie von Gesetzen bekräftigte Idee ist im allgemeinen unter dem Namen „STEVENSON Restriction Scheme“ bekannt. Die Restriction Scheme zeigte auch vom Jahre 1922 an insofern einen Erfolg, als die Preise merklich anzogen. Der Umstand, daß England durch die künstliche Preiserhöhung des Kautschuks einen großen Teil seiner Kriegsschulden an den Hauptkonsumenten von Rohkautschuk, nämlich Amerika, bezahlen konnte, hat im Jahre 1926 die führenden amerikanischen Kautschukkonsumenten veranlaßt, sich zusammenzutun und durch gemeinsamen Einkauf bzw. Verkauf den Markt in die Hand zu bekommen. Es gelang den Amerikanern tatsächlich, auf diese Weise die Restriction Scheme weitgehendst illusorisch zu machen, so daß sie schließlich fallen gelassen wurde.

Der Umstand, daß die englischen Plantagen auf Jahre hinaus nicht einmal in der Lage waren, ihre maximale Produktionsmöglichkeit auszunutzen, hat die Entwicklung der englischen Plantagen-

Die Rohgummi-Ausfuhr der wichtigsten Erzeugungsgebiete in 1000 t[1]

Jahr	Britisch Malaya	Niederländisch Indien[2]	Ceylon	Indien
1920	181	81	39 0	6 4
1921	151	71	40,2	5,3
1922	214	94	47,4	4,9
1923	201	117	37,1	6,4
1924	183	149	37,4	7,7
1925	210	189	45,7	10,1
1926	286	204	58,8	9,9
1927	242	289	55,8	11 2
1928	297	223	59,2	10,8

[1] Dem Gummikalender 1930 entnommen.
[2] Bei den Ausfuhrziffern für Niederländisch Indien wurde für den Eingeborenen-Gummi für Feuchtigkeit, Schmutz u. s. w. ein Abzug von 33⅓% gemacht.

industrie nicht unerheblich beeinträchtigt. Bekanntlich haben die Holländer während dieser Zeit durch eingehende botanische Forschung die Kautschukproduktion pro Flächeneinheit erheblich erhöhen können. Da es sich hierbei, wie anderenorts erwähnt, um Arbeiten handelt, die erst nach Jahren auswertbar erscheinen, sind die Engländer trotz des an sich größeren bepflanzten Areals in bezug auf Fortschritte derzeit etwas ins Hintertreffen geraten.

Die Rohgummi-Anbauflächen der Welt betragen:

Britisch-Malaya	913 000 *ha*
Niederländisch-Indien	446 000 „ [1] 202 000 „ [2]
Ceylon	182 000 „
Sarawak und Britisch-Nordborneo	60 750 „
Indien	56 750 „
Französisch-Indochina	36 500 „
Siam, Afrika u. s. w.	28 400 „

Latex. Der Kautschuk liegt im Latex in Form mikroskopisch kleiner Partikelchen verschiedener Gestalt vor. Die Größe dieser Teilchen beläuft sich bei Hevea-Latex auf durchschnittlich $^2/_{1000}$ *mm*. Entsprechend seiner Größe befindet sich

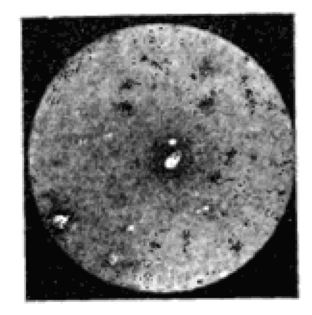


Abb. 163 *a*. Hevea-Latex.



Abb. 163 *b*. Manihot-Latex.

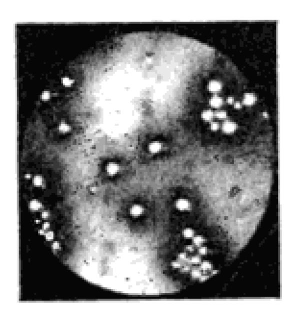


Abb. 163 *c*. Castilloa elastica

jedes dieser Partikelchen in lebhafter BROWNscher Molekularbewegung, welche infolge der eigenartigen Ei- bis Birnenform der Hevea-Kautschukteilchen eine charakteristische rotierende Zickzackbewegung darstellt (Abb 163 *a*).

Der Kautschuk im Manihot-Latex liegt in Form keilförmiger, ebenfalls mikroskopisch kleiner Gebilde vor (163 *b*), während er bei Castilloa elastica und Ficus in kugelförmigen Teilchen enthalten ist (163 *c*).

Von besonderem Interesse ist die Gestalt des Kautschukteilchens im Hevea-Latex, und eingehende Untersuchungen haben hier erwiesen, daß die Erhaltung dieser Gestalt auf einer eigenartigen Konsistenz des Latexteilchens beruht. Während nämlich der Kern des Teilchens aus einer viscosen honigartigen Flüssigkeit besteht, tritt gegen die Oberfläche eine Verhärtung ein, so daß die Oberflächenschicht des Latexteilchens bereits eine hochelastische Membran darstellt, welche von einer adsorbierten Harz-Eiweiß-Schicht umhüllt ist (Abb. 164).

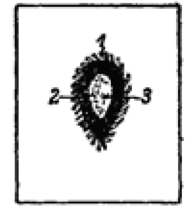


Abb. 164. Latexteilchen. *1* Harz und Eiweiß; *2* Schwerlöslicher Kohlenwasserstoff; *3* Kernmasse, leicht löslich.

Den neuesten Auffassungen zufolge haben wir es im Innern des Teilchens mit dem niedrig polymerisierten Kohlenwasserstoff zu tun, während nach außen zu immer höhere Polymerisationsstufen vorliegen. Die adsorbierte Harz-Eiweiß-Schicht wirkt als natürliches Schutzkolloid, gleichzeitig aber ist sie die Ursache dafür, daß der Latex durch alle Eiweiß zur Gerinnung bringenden Chemikalien koaguliert werden kann. Die einzelnen Teilchen wandern im elektrischen Felde zur Anode, wo sie unter gleichzeitiger Entladung ausflocken, eine Erscheinung, welche in neueren Verarbeitungsmethoden von Kautschukmilch bedeutungsvoll

[1] Europäerpflanzungen. — [2] Eingeborenenpflanzungen (Kleinbetrieb).

geworden ist. Nur durch übermäßig starke Säuerung ist es möglich, die Teilchen umzuladen, ohne daß Koagulation einsetzt, in welchem Falle sie dann zur Kathode wandern.

Milchsaftgewinnung. Wie bereits erwähnt, ist der Kautschuk in den wichtigsten Kautschuk liefernden Pflanzen in Form eines Milchsaftes (Latex) im Baume enthalten. Der Kautschukkohlenwasserstoff selbst liegt hier, ähnlich wie bei der Kuhmilch das Butterfett, in Form mikroskopisch kleiner Partikelchen verschiedenster Gestalt und Größenordnung vor.

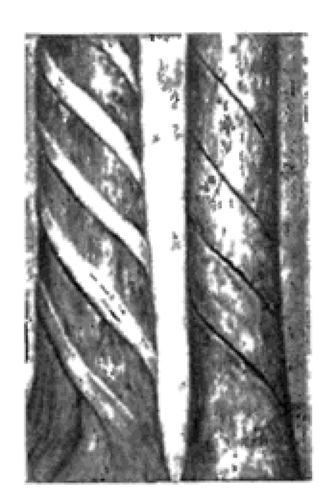
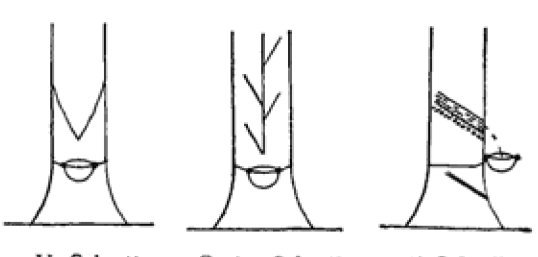


Abb. 165. Spiralschnitt.



Abb. 166 Angezapfte Hevea (Gratenschnitt).

Die Gewinnung dieses Milchsaftes erfolgt bei den wichtigsten Kautschuk liefernden Pflanzen durch Anzapfen. In Brasilien, wo auch heute noch nur die im Urwald wachsenden Hevea-Arten von den Eingeborenen gezapft werden, wird folgendermaßen vorgegangen: Der Baum wird in einer Höhe von etwa 3 *m* mit einer kleinen Schlagaxt (Machadinha) angeschlagen. Darunter (in einer Höhe von 2–2½ *m*) beginnt der Seringuero (Zapfer) einen Schnitt, welcher spiralig den Baum herunterläuft (Abb. 165), oder er bringt mehrere in Form einer langen Gräte durch einen vertikalen Sammelkanal verbundene Einschnitte an (Abb. 166). Der durch diese Verletzung austretende Milchsaft läuft die Kanäle entlang und wird am untersten Ende in einem zweckmäßig angebrachten Schälchen aufgefangen (s. Abb. 167). Hierbei haben die Eingeborenen schon seit langem die Feststellung gemacht, daß der erste Schnitt niemals spontan einen Milchsafterguß bewirkt, sondern daß erst weitere, einige Tage später angebrachte Schnitte ein Austreten des Milchsaftes verursachen.



„V“-Schnitt Graten-Schnitt ⅓-Schnitt (bei Gutta und Balata noch üblich)

Zapfungen an aufeinanderfolgenden Tagen. Abstände etwa 1 *mm*.

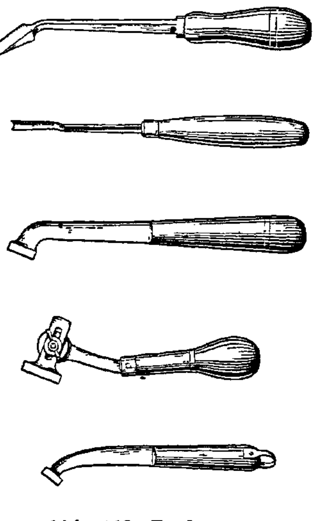
Abb. 167 Schematische Darstellung von Zapfmethoden.

Diese Zapfmethode wird so lange fortgesetzt, bis die eine Baumseite abgezapft ist, worauf der Sammler die andere Baumseite in Arbeit nimmt. Wird hierbei die Rindenfläche sorgfältigst ausgenutzt, so kann man damit rechnen, daß der Zapfer nach etwa 3 Jahren wieder an die zuerst bearbeitete Stelle kommt, zu welcher Zeit an der ursprünglich vorgenommenen Zapfungsstelle eine gute Vernarbung der verletzten Rindenpartie erfolgt sein muß. Auch andere Zapfmethoden sind schon früher von den Eingeborenen ausgeprobt worden und richteten sich vornehmlich nach der Art des jeweils anzuzapfenden Kautschukbaumes.

Während man in den ersten Jahren der Plantagenindustrie ähnliche Zapfmethoden wie die vorerwähnten anwandte, zeigte sich bald, daß diese für die ja viel jüngeren Bäume (der Heveabaum wird in seinem 6. Jahr zapfbar, so daß er bereits von diesem Alter an auf der Plantage als ertragfähig gilt) allzu drastisch sind, und daß man bei Einführung milderer, den Baum weniger stark angreifender Methoden besser fahren würde. Vom vorerwähnten Grätenschnitt ging man auf

den sog. Halbgrätenschnitt über, bei welchem die Seitenkanäle nur nach einer Seite gezogen werden. Schließlich wurde auch diese Methode verlassen und der Baum jeweils nur mit einem einzigen Schnitt, der in Form einer Halbspirale den halben Umfang des Baumes einnahm, oder als gerader Schnitt $^1/_3$ oder $^1/_4$ des Baumumfanges ausmachte, angeschnitten. Auch der sog. „V-Schnitt" hat vielfach Anwendung gefunden (s. Abb. 167). Auf Grund eingehender Untersuchungen, welche ergaben, daß die Milchsaftgefäße nicht vertikal den Stamm entlang ziehen, sondern in einem Winkel von etwa 5^0 nach rechts ansteigen, wird heute der $^1/_3$-Schnitt angewandt, so zwar, daß man den Baum auf $^1/_3$ seines Umfanges von links oben nach rechts unten zapft. Bei manchen, vornehmlich englischen Plantagen ist heute noch der V-Schnitt üblich. An sich kann aber die Zapfmethode, worunter nicht nur die Art und Weise der Zapfung, sondern auch ihre zeitliche Aufeinanderfolge zu verstehen ist, nicht einheitlich festgelegt werden, da ja nach Gegend, Baumart und manchen anderen Faktoren die eine oder andere Methode sich als besonders zweckmäßig erweist.

Auf den englischen und holländischen Plantagen, welche vornehmlich mit Heveabäumen bepflanzt sind, hat sich in letzter Zeit außer den vorerwähnten Schnittarten auch zeitlich noch das sog. A-B-C-System eingeführt. Hierunter ist folgendes zu verstehen: Die Pflanzung wird in 3 Teile gegliedert; die Bäume zweier Abteilungen werden z. B. durch 2 Monate hindurch täglich auf $^1/_3$ ihres Umfanges gezapft, während der 3. Teil in Ruhe belassen wird. Nach 2 Monaten wird dieser in Zapfung genommen und hierfür einer der bislang in Zapfung gestandenen Teile stillgelegt u. s. w. Die Zapfung selbst erfolgt mit geeigneten messerartigen Instrumenten, von denen eine große Anzahl verschiedenster Modelle im Handel sind (Abb. 168).


Abb. 168. Zapfmesser.

Mit ihrer Hilfe wird die Rinde an der vorgeschriebenen Stelle und in bestimmter Länge so angeritzt, daß die darunter liegenden Milchsaftgefäße verletzt werden, ohne daß aber hierbei das Cambium des Baumes Schaden leidet. Durch die Verletzung der Milchsaftgefäße tritt allmählich der Latex aus und wird in einem am Ende des Schnittes angebrachten Schälchen aufgefangen. Die Zapfung soll möglichst vor Sonnenaufgang vorgenommen werden, da sonst allzu rasche Verdunstung den Fluß frühzeitig zum Stillstand bringt. Im allgemeinen kann man mit einer Ausflußzeit von etwa 1^h rechnen, wonach der Fluß aufhört und der im Zapfkanal noch verbleibende Latex zu einem dünnen Kautschukfilm eintrocknet, der die Wunde selbsttätig schließt. Bei der nächsten Zapfung muß erst dieser Kautschukfilm (scrap) entfernt werden, bevor man neuerlich eine etwa 1 *mm* dicke Rindenschicht entfernt.

Die Zapfung der anderen Kautschukbäume, wie z. B. Ficus elastica, Kickxia elastica, Manihot glaciovii, ist im allgemeinen von der bei der Hevea üblichen verschieden und richtet sich, wie schon erwähnt, ganz nach der Art des Milchsaftes. Der Ficusbaum, der einen schnell koagulierenden Latex ergibt, wird, wenn überhaupt, heute noch mit einem V-Schnitt angezapft, aus dem die zähflüssige Milch rasch austritt, um auf der Schnittfläche in der Regel zu gerinnen. Die Kickxia wird heute wohl noch ausschließlich mit einem Grätenschnitt gezapft, während der Manihotbaum durch Einstiche, die in größerer Anzahl auf einer bestimmten Rindenpartie ausgeführt werden, gezapft wird. Die in Südafrika noch vorhandenen Lianen (Landolphia) werden heute noch hauptsächlich durch Abhauen und Ausblutenlassen des Saftes in Wasser ausgebeutet, während eine regelrechte Zapfmethode, wie die vorerwähnten, hier nur selten angetroffen wird.

Kautschukgewinnung. Abscheidung des Kautschuks aus dem Milchsaft. Bei der Abscheidung des Kautschuks aus dem Latex muß man heute zwischen den noch in Brasilien üblichen Räucherverfahren und den plantagenmäßigen Säuregerinnungsverfahren sowie den Trocknungsverfahren neueren Datums unterscheiden. Der brasilianische Zapfer scheidet die Kautschuksubstanz aus dem Latex durch Räuchern ab: Ein Holzstab wird an dem einen Ende oder in der Mitte ruderblattartig zugeschnitten und hier mit einer Lehmschicht überzogen. Auf diese Stelle wird nun der Latex aufgeträufelt (Abb. 169). Gleichzeitig wird dieser Stab über einem aus verschiedenen Holzarten erzeugten Rauch, der durch Verbrennung von Urikurinüssen stark phenolhaltig ist, gedreht (Abb. 170). Hierdurch tritt sowohl Verdampfung als auch teilweise Gerinnung der aufgetropften Milch ein. Das Aufträufeln wird ständig fortgesetzt, bis die Tagesausbeute auf diese Weise verarbeitet ist. Der Zapfer setzt am nächsten Tage dieses Verfahren fort, bis er einen großen Ballen hergestellt hat, welcher dann durchgeschnitten wird, um den Holzstab entfernen zu können. Daß bei diesem Vorgang nicht nur eine reine Verdampfung, sondern auch eine durch Abpressung des Serums sich zeigende Gerinnung erfolgt, erhellt daraus, daß man vielfach in den sog. „Para-Ballen" noch mit Serum gefüllte Hohlräume feststellen kann.

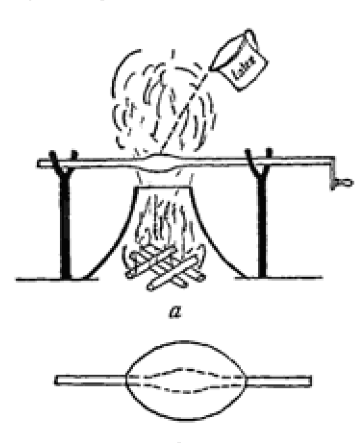


Abb. 169. Herstellung von Para-Kautschuk und fertiger Ballen.

Da die Verarbeitung des plantagenmäßig gewonnenen Kautschuks nach dieser Methode viel zu langwierig wäre, hat man sich frühzeitig den Umstand zunutze gemacht, daß der Latex durch Zusatz von Säure zur Gerinnung gebracht werden kann. Der Plantagenkautschuk wird daher heute ausschließlich durch Gerinnung gewonnen, wobei man sich der Essigsäure oder Ameisensäure und in letzter Zeit auch vielfach des Natriumsilicofluorids als Gerinnungsmittel bedient.

Bei der Herstellung des unter dem Namen Crepekautschuk in den Handel kommenden Produktes muß die Menge Gerinnungsmittel so bemessen sein, daß der meist auf 15—20% Kautschukgehalt verdünnte Latex im Verlaufe einiger Stunden ein weiches, jedoch zusammenhängendes Koagel ergibt, welches allmählich ein klares Serum abpreßt. Dieses Koagel wird dann unter starker Wasserberieselung zwecks Entfernung der Säurereste durch geriffelte Walzenpaare geschickt und hierbei zerrissen (Abb. 171), um dann wieder durch immer enger gestellte und mit feinerer Riffelung versehene Walzen zu crepeähnlichen dünnen Fellen ausgewalzt zu werden, welche dann entweder in Heißlufttrocknern oder gut ventilierten Trockenhäusern getrocknet werden. (Die Lufttrocknung erfordert 3—4 Wochen.)


Abb. 170. Herstellung von Paraballen.

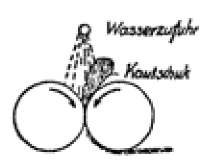


Abb. 171. Crepewalze.

Bei der Herstellung von smoked sheet bedient man sich einer stärkeren Konzentration des Gerinnungsmittels, so daß in sehr kurzer Zeit ein kompaktes fest zusammenhängendes Koagel entsteht. Dieses wird einmal durch ein eng gestelltes, mit gleicher Geschwindigkeit laufendes Walzenpaar geführt und das so gewonnene Fell in einer Räucherkammer getrocknet und gleichzeitig oberflächlich angeräuchert. Dieses Verfahren kopiert somit teilweise die brasilianische Methode mit dem Unterschied, daß der brasilianische Kautschuk noch erhebliche Mengen Nichtkautschukbestand-

teile aus dem Latex enthält, während crepe und smoked sheet durch die Säurefällung einen großen Teil der wasserlöslichen Nichtkautschukbestandteile eingebüßt haben.

Die dritte vorerwähnte Methode ist die sog. Trockenmethode, zu der natürlich alle die Verfahren zu zählen sind, welche die Gewinnung des Kautschuks durch einfaches Eintrocknen bzw. Verdampfen des Milchsaftes bezwecken, wie dies vor allem für die verschiedenen, heute immer mehr vom Markt abkommenden Wildkautschukarten und wohl noch für den Manihot- und Kickxia-Kautschuk gilt.

In neuester Zeit sind aber auch großtechnische Verfahren bekanntgeworden, welche in diese Kategorie zu zählen sind. Während das sog. KERBOSCH-Verfahren, welches die schichtenweise Trocknung des Latex durch heiße Luft in einer horizontalen Trommel vorsah, nicht über das Versuchsstadium hinauskam ebenso wie das WICKHAM-Räucherverfahren durch Auftragen von Latex auf ein in einer Räucherkammer sich bewegendes laufendes Band, so ist das Zerstäubungsverfahren von HOPKINSON heute auf Java und Sumatra in größerem Maßstabe in Betrieb. Nach diesem Verfahren wird der Latex auf eine rasch rotierende Zerstäuberscheibe verbracht, von welcher er in einen kegelstumpfartigen Turm feinst zerstäubt wird. Von oben wird durch diesen Turm stark vorgewärmte Luft eingeblasen, durch welche der in feinster Verteilung vorliegende Latex augenblicklich verdampft und die Gesamttrockensubstanz in Form eines feinen Schnees zu Boden fällt, wo sie sich zu einem schwammigen Gefüge zusammenlagert (Abb. 172).

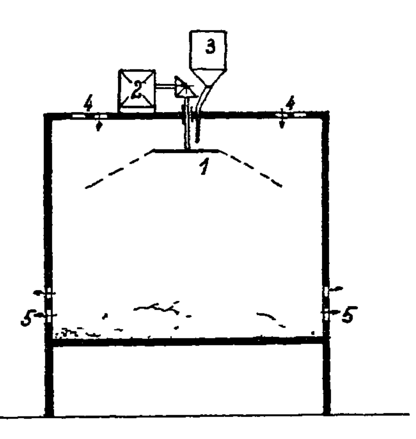


Abb 172 Zerstauberanlage (schematisch). *1* Zerstauberscheibe; *3* Latexzuflußgefaß; *2* Elektromotor, *4* Heißlufteintritt; *5* Luftaustritt.

Da diese schwammartige Masse infolge ihrer großen Oberfläche und ihres erheblichen Lufteinschlusses sehr leicht oxydabel ist, wird sie zu Blöcken oder Platten gepreßt und gelangt unter dem Namen sprayed-rubber oder snow-rubber auf den Markt. Dieses Produkt ist der Typus eines Kautschuks, der sämtliche von Natur aus im Latex vorhandenen Festbestanteile enthält, und zeichnet sich im Vergleich zu anderen Rohkautschukarten durch seine hohen mechanischen Eigenschaften sowie durch eine infolge der Anwesenheit der natürlichen Beschleuniger (s. w. u.) kürzere Vulkanisationszeit aus. Er ist aber dementsprechend zäh und schwerer zu verarbeiten als normaler Plantagenkautschuk.

Die früher noch mitunter angewandten mechanischen Abscheidungsarten, wie Zentrifugalverfahren oder Abscheidung durch Anwendung poröser Substanzen, welche gewissermaßen eine Trennung von Kautschuk und Serum durch Filtration bewirken, sowie Abscheidung des Kautschuks mittels elektrischen Stromes, wobei der Kautschuk infolge der negativen Ladung der einzelnen Teilchen zur Anode wandert und sich dort unter Entladung absondert, seien hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Die Anwendung des elektrischen Stromes ist aber neuerdings wieder bei der direkten Verarbeitung von Latex zu Kautschukgegenständen aufgenommen worden (z. B. *D. R. P.* 413 038). Hierbei wird der Latex bzw. die Latexmischung auf der Anode bzw. auf Diaphragmen, die der Anode vorgeschaltet sind, gleich in der Form niedergeschlagen, wie sie der fertige Kautschukgegenstand aufweisen soll. Es lassen sich auf diese Weise eine größere Anzahl von Gegenständen, wie z. B. Schläuche, Badehauben, Matten u. dgl., herstellen. Man kann nach diesem Verfahren auch Metallgegenstände mit einer Kautschukschicht überziehen.

In den letzten Jahren hat nun aber die direkte Anwendung von Latex zunehmendes Interesse gefunden und wird Kautschuk in dieser Form in steigendem

Maße von den verschiedensten Industriezweigen verbraucht. Der Versand in flüssigem Zustande geschieht heute noch vornehmlich nach Konservierung mit Ammoniak, aber auch Formaldehyd sowie mehrwertige Natriumphosphate finden als Konservierungsmittel Anwendung. Die Verschiffung des Latex selbst erfolgt entweder in Blechkanistern, Metallfässern oder eigens zu diesem Zwecke in Dienst gestellten Tankdampfern. Wenn auch bei der Versendung in großen Gebinden die Frachtkosten um ein Erhebliches reduziert werden konnten, bringt die Versendung von Latex im natürlichen flüssigen Zustande dennoch eine Anzahl anderer Nachteile mit sich, so daß es begreiflich erschien, Mittel und Wege zu suchen, die Kautschukmilch an Ort und Stelle zu konzentrieren, um so ein wasserärmeres und für den Transport und die Lagerung stabileres Material zu gewinnen. Wir können heute prinzipiell zwischen 4 Konzentrationsverfahren unterscheiden, u. zw.:

1. die einfache Verdampfung mit oder ohne Anwendung von Schutzkolloiden,
2. die Konzentrierung durch Zentrifugieren,
3. die Konzentrierung durch Aufrahmung und schließlich
4. die Konzentrierung durch Filtration mittels keramischer Filter.

Von der ersten Gruppe sei hier das bereits in großem Maßstabe ausgeübte „Revertex“-Verfahren genannt, welches die Eindampfung in Anwesenheit von Schutzkolloiden in besonders konstruierten Verdampfern vornimmt und ein marktgängiges Produkt von durchschnittlich 75% Trockengehalt liefert. Von der zweiten und dritten Gruppe seien die Zentrifugalverfahren von WESCOTT und UTERMARK erwähnt, bei welchen Konzentrationen bis zu 60% erzielt werden, und schließlich das Aufrahmungsverfahren von TRAUBE, welches durch Hinzufügung gewisser Pflanzenschleime zum Latex eine Anreicherung von Kautschuk in der Rahmschicht bezweckt, die zwischen 50% und 60% schwankt.

Die vierte Gruppe hat keinerlei technische Bedeutung gewonnen, da ein kontinuierlicher Betrieb durch allzu leichtes Verstopfen der keramischen Filter nicht gewährleistet werden kann.

Während das erste Verfahren ein Produkt liefert, welches sämtliche nichtflüchtigen Bestandteile des Latex enthalt, liefern die drei letztgenannten Methoden ein Konzentrat, welches an Nichtkautschukbestandteilen verarmt ist, da diese Beimengungen in der Magermilch bzw. der Unterschicht zurückbleiben bzw. mit dem Filtrat abgesondert werden.

Die Verpackung dieser Konzentrate erfolgt heute hauptsächlich in Metallgefäßen verschiedener Konstruktion, wohingegen Rohkautschuk (smoked sheet, crepe, sprayed rubber u. s. w.) heute noch in der Regel in Sperrholzkisten verschickt wird, Manche Plantagen ziehen den Versand in Jutesäcken vor, während andere lediglich die einzelnen zusammengepreßten Felle, durch Metallbänder zusammengehalten, verfrachten.

Handelsformen. Während in früheren Jahren die Hauptkautschukmärkte der Welt mit einer Unzahl verschiedener Kautschukarten beliefert wurden, welche außer dem brasilianischen und dem Plantagenkautschuk noch sämtliche vornehmlich aus Afrika eingeführten Wildkautschukarten aufwiesen, wurden diese in den letzten Jahren in immer zunehmendem Maße von dem Plantagenkautschuk verdrängt, so daß wir es heute vornehmlich außer diesem nur mehr mit dem brasilianischen Kautschuk zu tun haben, welcher, je nach seiner geographischen Herkunft und seiner Qualität, die Handelsbezeichnungen Fine Hard Para, Island Fine, Soft Cure, Hard Cure, Entrefine u. a. m. trägt. Der Plantagenkautschuk wird in zwei Arten gehandelt, nämlich als crepe und als smoked sheet, wobei noch Untergruppen in bezug auf Stärke und Qualität zu verzeichnen sind. In neuester Zeit werden auch noch spezielle Marken gehandelt, wie z. B. Sohlencrepe, welcher infolge besonders sorgfältiger Bearbeitung und Reinheit eine selbständige Art darstellt.

Die Verarbeitung des Kautschuks. In den ersten Jahren der Großkautschukindustrie, ja ungefähr bis zu Beginn des Weltkrieges, wurden noch große Mengen Wildkautschuk verarbeitet, so daß man diesen in erheblich größerem Maße als heute nach Anlieferung in der Fabrik einem Waschprozeß unterwerfen mußte, um auf diese Art und Weise die in ihm oft enthaltenen Fremdkörper, wie Rindenstücke, Steinchen, sowie andere meist wasserlösliche Bestandteile u. dgl., zu entfernen. Heute, wo an sich schon sehr reiner und nur äußerst selten mit Holzfasern u. dgl. behafteter Kautschuk angeliefert wird, wird nur für solche Zwecke ein Waschprozeß eingeschaltet, wo das Vorhandensein derartiger Fremdkörper für den jeweiligen Verwendungszweck ausgesprochen schädlich sein würde, z. B. bei der Herstellung dünnwandiger Kautschukgegenstände, wie Luftschläuche, Badehauben u. dgl. Das Waschen des Rohkautschuks wird auf sehr stark gebauten Waschwalzwerken ausgeführt (Abb. 173), zwischen welchen der Rohkautschuk, ähnlich wie es bei der Crepeherstellung beschrieben wurde, unter starker Berieselung erst zerrissen und dann nach Entfernung der Fremdkörper wieder zu einem mehr oder minder zusammenhängenden Fell verarbeitet wird. Der so gewaschene Kautschuk wird dann in Vakuum- oder Heißlufttrocknern von dem beim Waschprozeß aufgenommenen Wasser befreit, da die Anwesenheit von größeren Wassermengen bei der Weiterverarbeitung, vornehmlich aber bei der Vulkanisation, störend wirkt. (Man pflegt den Kautschuk vor und nach dem Waschprozeß bzw. nach der neuerlichen Trocknung zu wägen und bezeichnet die errechnete Differenz als „Waschverlust". Sie beträgt bei Plantagensorten allerhöchstens 2—3%, bei Parasorten sind Schwankungen zwischen 15—20% üblich, während man bei geringwertigen Wildkautschukarten oft Waschverluste von 40% festgestellt hat.)

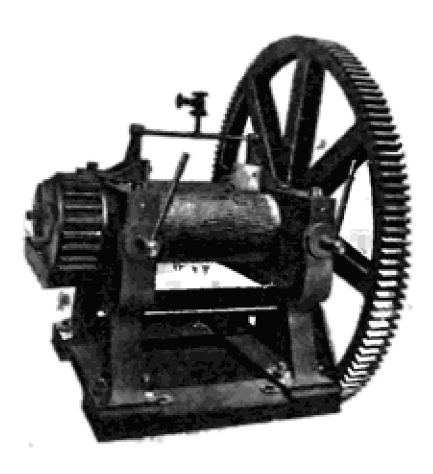
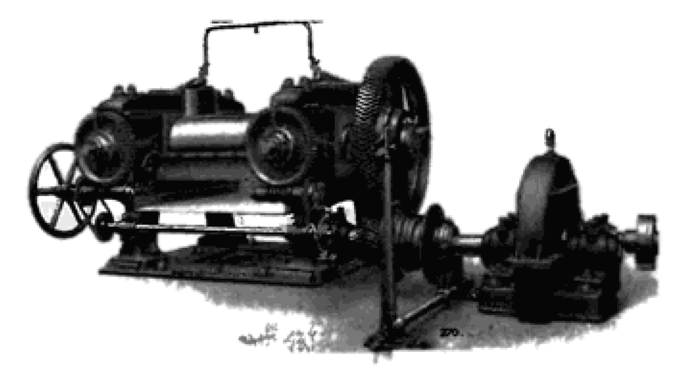

Abb 173 Waschwalzwerk mit geriffelten Walzen von FR. GEBAUER, Berlin.



Abb 174 Schema der Mastikation.

Der nächste Schritt in der Verarbeitung des Rohkautschuks ist die Mastikation oder Knetung auf eigens hierfür konstruierten Walzenpaaren (Abb. 174), die in der Regel bei glatter Oberfläche der Walzen mit verschiedener Geschwindigkeit (Friktion) gegeneinander laufen. Diese meist aus Kokillenguß hergestellten Walzen sind mit Dampf beheizbar und außerdem durch entsprechende Anordnung mit Wasser kühlbar (Abb. 175). In der Regel wird der Kautschuk auf handwarmen Walzen so lange geknetet, bis er seine elastischen Eigenschaften weitgehendst eingebüßt und sich in eine glatt laufende plastischteigige Masse verwandelt hat. Da durch den Knetprozeß eine starke Erwärmung des Kautschuks erfolgt, werden die Walzen zwecks Vermeidung allzu


Abb. 175
Walzen-Mastikator der MASCHINENBAUANSTALT H BERSTORFF G. M. B. H., Hannover

starker Erhitzung zum gegebenen Zeitpunkt gekühlt. In diesem plastischen Zustande kann man dem Kautschuk alle die für seine jeweilige weitere Verwendung zweckentsprechenden Zusätze machen. Er ist jetzt formbar; man kann aus der weichgekneteten Mischung z. B. Produkte der beliebigsten Art einfach dadurch herstellen, daß man sie in die aus Metall hergestellte Form einlegt und in einer sog. Heizpresse (Abb. 176), in der die einzelnen Platten mit Dampfheizung bzw. Wasserkühlung versehen sind, vulkanisiert. Um auf diese Weise Formgegenstände richtig anzufertigen, ist es natürlich erforderlich, erst die Menge Kautschuk zu bestimmen, die, in die Form eingebracht, diese nach der Vulkanisation auch restlos ausfüllt. Das Ausfüllen selbst der kompliziertesten Konturen wird dadurch ermöglicht, daß der Kautschuk während der Vulkanisation zu „fließen" beginnt und so die Form, wenn eine genügende Menge Kautschuk von vornherein eingelegt worden war, ausfüllt. Man kann aber auch in freiem Dampf, also unter Umgehung einer Formpressung, Gegenstände vulkanisieren, sofern man ihnen vorher die gewünschte Form gegeben hat. So ist es z. B. möglich, Schläuche

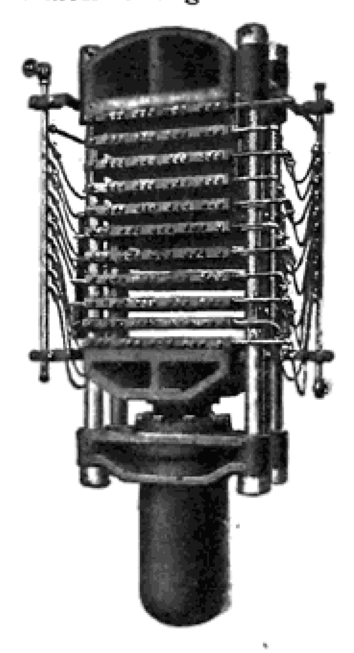


Abb. 176. Heizpresse der MASCHINENBAUANSTALT H. BERSTORFF G. M. B. H., Hannover.

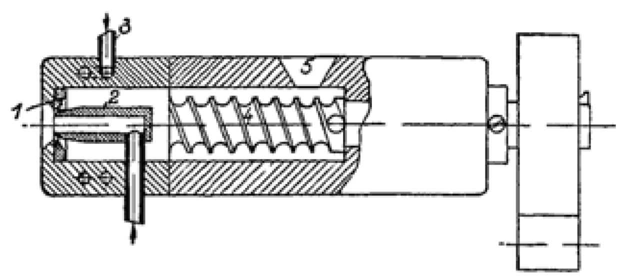


Abb. 177. Schlauchmaschine. *1* Mundstück; *2* Dorn mit Lufteintritt; *3* Dampfheizung; *4* Schnecke; *5* Kautschukeinfüllung.

dadurch herzustellen, daß man den vorgekneteten Kautschuk durch eine Schlauchmaschine (Abb. 177) treibt, (vgl. auch Bd. **III**, 139, Abb. 45), die im Prinzip wie die in jedem Haushalt bekannte Fleischmaschine arbeitet, und deren Kopf ein Mundstück trägt, welches in den Abmessungen dem Querschnitt des herzustellenden Gegenstandes entspricht. Nach diesem Prinzip werden außer Schläuchen und Gummischnüren heute auch noch Vollreifen für Lastautomobile gezogen, welche dann, über die Felge gelegt und vulkanisiert, sich zu einem Reifen zusammenfügen. Auch die Laufflächen für die Automobilreifen werden im allgemeinen so hergestellt.

Bedenkt man ferner, daß man den gekneteten Kautschuk auch durch Anwendung von sog. Kalandern in Platten völlig gleicher Schichtdicke ausziehen kann, und daß man durch Aufeinanderlegen solcher Platten oder Aneinanderreihen der aus solchen Platten ausgeschnittenen Formen die verschiedensten Gegenstände herstellen kann, so ersieht man unschwer die mannigfaltigen Möglichkeiten, welche man schon mit den wenigen vorerwähnten Maschinen erzielen kann. Unter Kalandern (Abb. 178, 179) versteht man im allgemeinen zwei oder mehrere übereinander gelagerte glatte Walzen, welche, mit gleicher Geschwindigkeit laufend, den Kautschuk nicht kneten, sondern, je nach ihrem Abstande, zu einem einheitlich dicken,

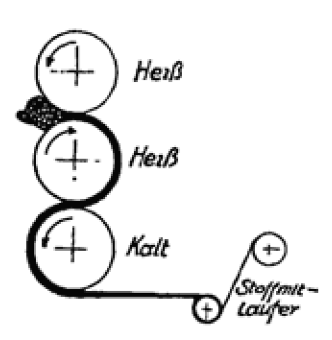


Abb. 178. 3-Walzen-Kalander, Schema.

glatten Fell ausziehen. Um ein Beispiel für die Anwendung von auf Kalandern gezogenen Kautschukplatten zu geben, sei die Herstellung von Hohlkörpern, wie Bällen und Wärmflaschen, erörtert. Zum Beispiel wird ein Ball erst roh aus entsprechend aus einer Kalanderplatte geschnittenen Stücken zusammengesetzt (Abb. 180) (mit einer aufgespaltenen Apfelsinenschale vergleichbar) und vor der endgültigen Schließung der gußeisernen Ballform ein Blähmittel, z. B. Ammoniumcarbonat oder Ammoniumnitrit, eingebracht, welches während der Vulkanisation vergast und hierbei die weiche plastische Gummimasse an die Wandung der Hohlform anpreßt. Durch die fortschreitende Vulkanisation und die sich hierbei ergebende Veränderung in den physikalischen Eigenschaften des Kautschuks wird das Produkt in der ihm durch die Hohlform gegebenen Gestalt sozusagen fixiert.

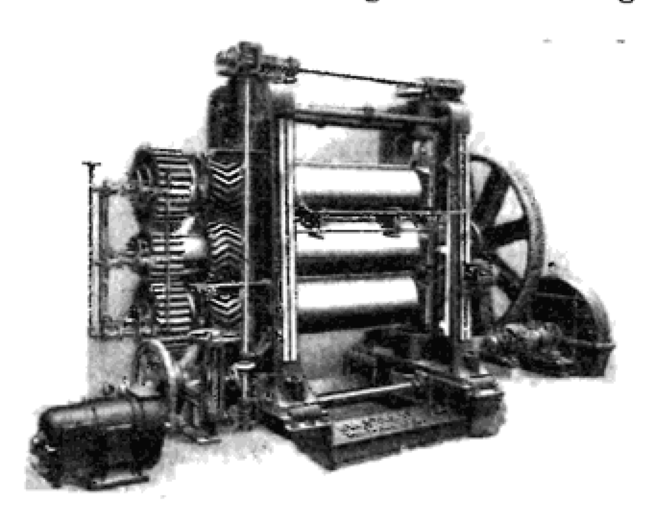


Abb. 179 3-Walzen-Kalander der MASCHINENBAUANSTALT H. BERSTORFF, G. M B H., Hannover.

Bei der Herstellung von Wärmflaschen werden entsprechend geformte Dornbleche auf beiden Seiten mit Kalanderplatten belegt und dieser Dorn dann in eine 2teilige, die Form der Wärmflasche als Relief tragende Gußform eingelegt. Während der Vulkanisation füllt der Kautschuk durch das auftretende Fließen die gesamte Hohlform aus und wird in dieser Lage fixiert. Nach Beendigung der Vulkanisation muß die Form sofort geöffnet und die Wärmflasche, solange der vulkanisierte Kautschuk noch heiß und in diesem Zustande leichter dehnbar ist, von dem Dorn abgezogen werden. Infolge der dem Kautschuk durch die Vulkanisation rückerstatteten Elastizität nimmt er sofort wieder die ursprüngliche Form der Wärmflasche an. Man kann aber auch die Anwendung dieses Dornes umgehen, indem man die aus Kalanderplatten roh geklebte Flasche während der Vulkanisation in der Form durch Preßluft dehnt. Die Methode der Dornverwendung wird auch vielfach noch bei der Herstellung von Schläuchen größeren Durchmessers, z. B. für Automobilluftreifen, angewandt, wobei man eine Kalanderplatte einfach über einen Dorn entsprechenden Durchmessers legt, dann vorteilhaft mit vorher befeuchteten Leinentüchern umwickelt und in diesem Zustande in langen, eigens hierfür konstruierten Kesseln vulkanisiert. Nach der Vulkanisation und nach Abwickeln der „Leinen" wird der fertige Schlauch an einer Seite umgestülpt und mittels Druckluft vom Dorn abgezogen.

Der Kalander hat aber auch in der Stoffimprägnierung zunehmende Verwendung gefunden. Wenn man nämlich eine Stoffbahn durch einen mit gleicher Walzengeschwindigkeit laufenden Kalander schickt und gleichzeitig einen vorher gekneteten Gummi einführt, so wird hierbei der Stoff mit einer Gummischicht belegt. Wendet man jedoch Kalander an, deren Walzengeschwindigkeit verschieden ist (Friktionskalander; Abb. 181), dann tritt keine Belegung, sondern ein Eindrücken der Gummimasse in das Gewebe ein. Auf diese Weise werden heute



Abb. 180. Gummiball vor der Vulkanisation.

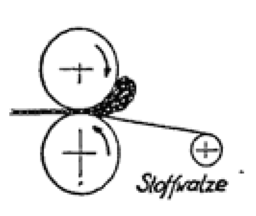


Abb. 181. Friktionskalander.

noch vielfach die verschiedensten gummierten Gewebe hergestellt, u. a. auch das für den Unterbau des Automobilreifens angewandte Cordgewebe. Je nach den Gewohnheiten der einzelnen Fabriken wird das Cordgewebe „friktioniert“ oder nur „plattiert“. Oft findet man auch eine Kombination beider Verfahren, dergestalt, daß das Gewebe erst einseitig belegt, darauf friktioniert wird, um dann sofort auf einem dahinter geschalteten Kalander auf der anderen Seite plattiert zu werden, oder die doppelseitige Belegung erfolgt gleichzeitig (Abb 182). (Das Aufbringen der Auflage auf das Cordgewebe wird als „skimmen“ oder „coaten“ bezeichnet.)

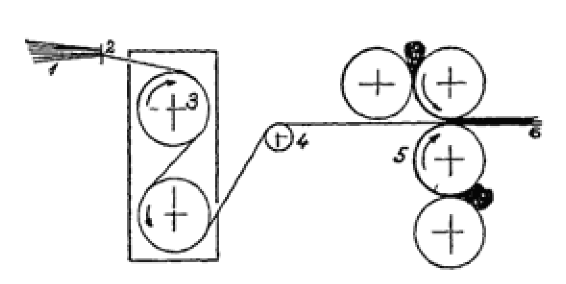


Abb. 182
Cordherstellung mit gleichzeitigem Doppelbelag

1 Einzelne Faden, *2* Sammelrechen; *3* Trockenwalzen, *4* Fuhrungsrolle. *5* 4-Walzen-Kalander; *6* Doppelseitig belegter fertiger Cord (schußfrei)

Streichmesser
Gummi
Zugwalze
Heizplatte
Stoffrollen

Abb 183
Prinzip einer Streichmaschine

Wie schon erwähnt, läßt sich Kautschuk durch organische Lösungsmittel anquellen. Wie aus der Besprechung über die Struktur (s. w. u.) hervorgeht, tritt diese Quellung mit zunehmendem Mastikationsgrad leichter ein, so daß man mastizierten Kautschuk mit verhältnismäßig geringem Kraftaufwand leicht in eine viscose kolloide Flüssigkeit verwandeln kann. Hat man an Stelle von Rohkautschuk eine bereits vorgeknetete Kautschukmischung der Lösung unterworfen, so resultiert ein homogener Teig, welcher allgemein als Cement oder dough bzw. Teig bezeichnet wird. Dieser Teig läßt sich nun in geeigneter Weise auf sog. Streichmaschinen (Spreadingmaschine) (Abb. 183, 184) dadurch auf Stoffe auftragen, daß man ihn vor ein feststehendes Messer bringt, unter welchem der Stoff mit gleichmäßiger Geschwindigkeit vorwärts bewegt wird (Abb. 185). Der so gummierte Stoff läuft dann über geheizte Platten, wodurch das Lösungsmittel zum Verdampfen gebracht wird und die Gummischicht zurückbleibt. Meist werden heute sowohl aus Ersparnisgründen als auch aus hygienischen Überlegungen heraus diese Streichmaschinen mit Absaugvorrichtungen versehen, wodurch die Dämpfe des Lösungsmittels aus dem Arbeitsraum abgezogen und, wenn erwünscht, unter Anwendung von Rückgewinnungsanlagen (s. Wiedergewinnung von Gasen und Dämpfen) zumindest bis zu einem erheblichen Prozentsatz wiedergewonnen und der neuerlichen Verwendung zugänglich gemacht werden können. Je nach der gewünschten Dicke der Gummischicht oder je nach dem Zweck, welchem das bestrichene Gewebe dienen soll, werden mehrere (zwischen 5 und 150) Striche nacheinander aufgebracht. Solche Stoffe werden dann auch je nach ihrer Verwendung kalt oder

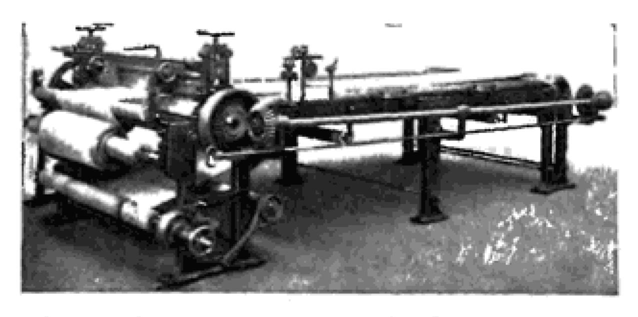


Abb 184 Spreadingmaschine von FR. GEBAUER, Berlin.

warm vulkanisiert. Kombiniert man die vorbesprochenen Verfahren, so kann man wieder eine größere Anzahl von Gegenständen herstellen. Wenn man z. B. ein gestrichenes Gewebe mit einer Kalanderplatte belegt, dann ein gestrichenes Gewebe wieder auflegt und so weiter, um dann schließlich die gesamten Bahnen über einen Dorn zu wickeln und so zu vulkanisieren, so erhält man einen Schlauch mit Gewebeeinlagen (Abb. 186).

Die Möglichkeit, derartige Kombinationen vorzunehmen, beruht darauf, daß sowohl die gestrichene Benzinlösung als auch die Kalanderplatte vor der Vulkanisation noch stark klebende Eigenschaften aufweisen und somit ohne weiteres bei gelindem

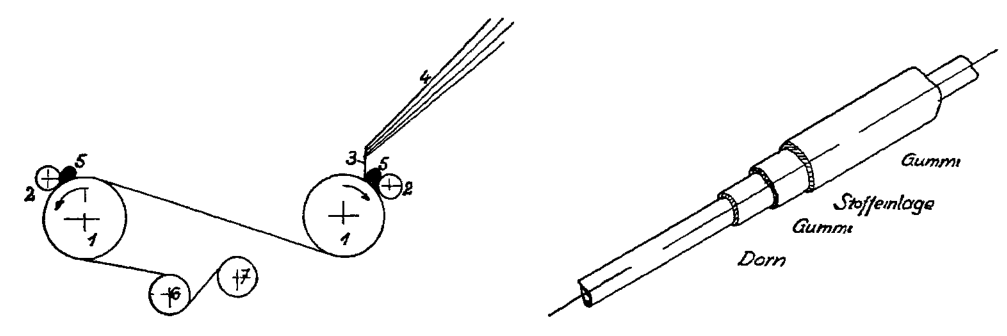


Abb. 185. Schema der OLIER-Maschine zum doppelseitigen Impragnieren schußfreien Cordgewebes fur den Automobilreifenbau.

1 Heizzylinder; *2* Vorlegwalzen; *3* Sammelrechen; *4* Einzelne Faden; *5* Gummilösung; *6* Aufrollwalze; *7* Stoffmitlaufer.

Abb. 186. Schlauch, gewickelt.

Druck fest aneinander haften. Auch die Herstellung von Fahrrad- und Automobilreifen beruht auf dieser Tatsache, da man hier bei der sog. Konfektionierung des Reifens, sei es auf dem Dorn oder auf der flachen Trommel, die Rohform durch Aufeinanderkleben der Gewebelagen mit den Kautschukplatten, Laufflächen, Seitenwänden, Wülsten u. dgl. erzielt. Die im Rohzustande konfektionierten Reifen werden darauf in eine eiserne Form gebracht, deren Innenseite sowohl die Aufschrift als auch das Profil der Reifenfläche teils im Relief, teils erhaben, enthält, und so vulkanisiert. Um hierbei ein völliges Ausfüllen der Form und vor allem eine einheitliche Durchvulkanisation der einzelnen Schichten zu ermöglichen, wird in den Reifen ein sog. Heizschlauch eingeführt, welcher, mit Heißluft oder Dampf beschickt, die Aufgabe hat, für eine richtige Wärmeübertragung auch im Innern des Reifens zu sorgen und gleichzeitig bei eintretendem Fluß des Kautschuks diesen zu zwingen, die Gußform restlos auszufüllen. Während man bei der Herstellung auf dem Dorn (Abb. 187) die Konfektionierung so vornimmt, daß man die einzelnen Lagen schon in ihrer zukünftigen Gestaltung auf den Dorn aufbringt, und dann den fertig konfektionierten Reifen durch Zusammenklappen des Dornes entfernt, wird neuerdings in zunehmendem Maße das schon früher bei der Fahrradreifenherstellung besprochene Scheiben- oder Trommelverfahren, auch Flachbandverfahren genannt, ausgeübt. Hierbei werden die einzelnen Lagen flach in ihrer Reihenfolge auf eine glatte Trommel aufgelegt (Abb. 188; S. 508) und nach fertiger Konfektionierung von dieser in Form eines Hohlzylinders abgezogen. Durch geeignete Vorrichtungen, sei es nun durch Druckschläuche oder entsprechend konstruierte Vakuumapparate, wird dann dieser Hohlzylinder an seinen Enden zusammengezogen bzw. die Mitte, welche dann die Lauffläche darstellt, hochgehoben und hierbei die endgültige Reifenform erzielt.

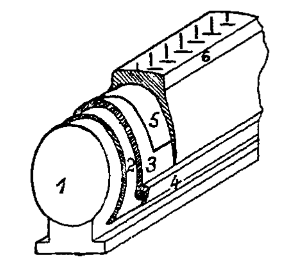


Abb. 187. Reifenaufbau. *1* Formring; *2* Untere Gewebelage; *3* Obere Gewebelage; *4* Wulst mit Drahteinlage; *5* Kissenschicht; *6* Protektor.

Eine heute noch für eine größere Anzahl von Gegenständen angewandte Methode ist die sog. Patentplattenfabrikation bzw. die Fabrikation von Patentgummiwaren. Hierunter versteht man im allgemeinen dünnwandige Gummigegenstände, wie Badehauben, Tabaksbeutel, sog. „Paraschläuche", Gummihandschuhe u. dgl. Zur Herstellung dieser Gegenstände ist eine völlig reine Gummiplatte erforderlich. Zu diesem Zwecke wird der Kautschuk, wie bereits geschildert, auf der Mischwalze (s. Abb. 175) geknetet und mit den erforderlichen Farbstoffen, Füllmitteln oder Weichmachungsmitteln versetzt. Ein Zusatz von Schwefel kommt hier nicht in Frage, da auch heute noch alle Patentgummiwaren kalt vulkanisiert werden.

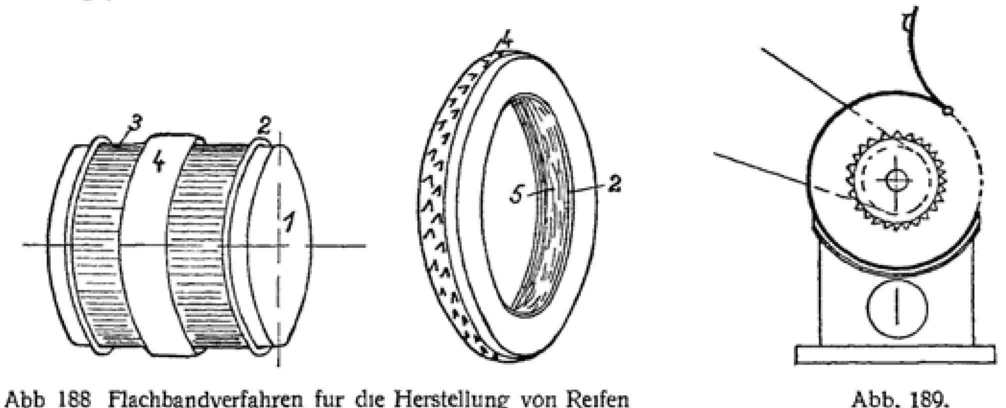


Abb 188 Flachbandverfahren fur die Herstellung von Reifen
1 Hohlzylinder; *2* Wulste; *3* Gewebe; *4* Protektor, *5* Heizschlauch

Abb. 189.
Schema eines Mastikators

Zwecks weiterer Verarbeitung wird der vorgeknetete Gummi in den sog. „Mastikator" gebracht (Abb. 189, 190), in dem er noch je nach Bedarf mehrere Stunden durchgeknetet wird. Der heutige Mastikator, dem HANCOCKschen „pickle" im Prinzip ähnlich, besteht aus einem Hohlzylinder, in welchem ein in der Längsachse angebrachter Zylinder rotiert, wodurch der Kautschuk zwischen diesem und der Wand des Gehäuses geknetet wird. Der so vorbereitete Kautschuk wird dann in einen eisernen Zylinder gebracht und hier mittels einer Spindelpresse unter hohen Druck (bis zu 150 *Atü.*) gesetzt, während man den Zylinder allmählich in ein Kältebad von -15 bis -20^0 bringt. Der Kautschuk wird hierdurch außerordentlich fest und kann, wenn er genügend durchgefroren ist, auf einer geeigneten Schneidemaschine in dünne Häute bis zu 0,1 *mm* geschnitten werden. Dieses Schneiden erfolgt dadurch, daß man gegen den rotierenden Gummizylinder ein sehr rasch hin und her sich bewegendes Messer arbeiten läßt. (Darauf beruht auch die Erscheinung, daß alle Patentgummiwaren ganz feine flache Rillchen aufweisen.) Durch Aufwärmen dieser Patentgummiplatten ist es möglich, sie wieder klebend zu machen, eine Erscheinung, die dazu benutzt wird, die betreffenden Gegenstände, z. B. Badehauben, zu konfektionieren und durch Anbringung verschiedener Muster zu verzieren. Ist die Ware dann fertig konfektioniert, so wird sie zumeist in eine Lösung von Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff oder Benzin oder auch in ein Gemisch beider für wenige Sekunden getaucht. Hierbei tritt unter schwacher Anquellung des Kautschuks die vorhin besprochene Kaltvulkanisation ein.

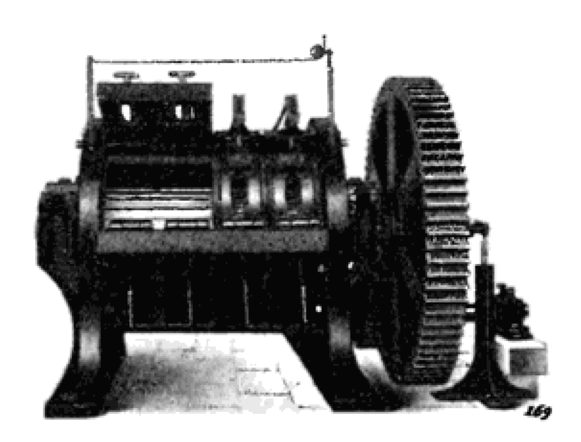


Abb. 190 Mastikator der MASCHINENBAUANSTALT H BERSTORFF G M. B H., Hannover.

Wie eben erwähnt, ist in der Fabrikation von dünnwandigen Kautschukartikeln die Anwendung sog. Patentgummiplatten vor allem deshalb zweckmäßig, weil sie im gefrorenen Zustande ihre Klebrigkeit eingebüßt haben und somit nicht, wie z. B. aus mastiziertem Kautschuk durch Kalandrieren gewonnene Platten, vor der endgültigen Verarbeitung, in Tücher (sog. Zwischen- oder Mitläufer) eingerollt, aufbewahrt werden müssen. Um diesem oft sehr unangenehmen Übelstand abzuhelfen, kann man die gezogenen Platten auch mit Talkum, Mehl o. dgl. oberflächlich einstäuben, wodurch ihnen die klebenden Eigenschaften in mehr oder minder starkem Maße genommen werden. Wir haben schon früher die Fabrikation von Schläuchen, sei es durch Wickeln über einen Dorn, sei es durch Ausstoßen aus einer sog. Schlauchmaschine, erörtert. Unter Anwendung von Patentgummiplatten oder kalandrierten Platten lassen sich die sog. „Paraschläuche“ oder „Patentschläuche“ noch auf ganz andere Art und Weise herstellen. Aus der Platte werden Streifen in einer Breite geschnitten, welche dem äußeren Umfang des Schlauches entspricht. Diese Streifen werden zu langen Bändern zusammengeklebt, was durch einfachen Druck möglich ist, da selbst Rohkautschuk beim Zusammendrücken frischer glatter Schnittflächen seine volle Klebwirkung ausübt. Diese flachen Bänder werden nun durch eine Lehre (Abb. 191), welche dem Umfang des Schlauches entsprechen muß, gezogen, wodurch die frisch angeschnittenen Flächen aneinandergedrückt werden und so fest aneinanderhaften.

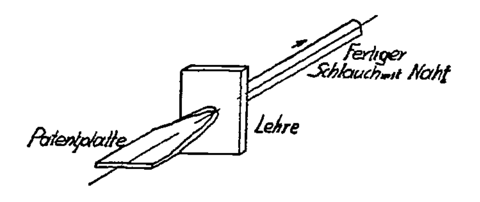


Abb. 191. Prinzip der Herstellung von Patentschlauch.

In besonderen Fällen kann man diese Nähte nach Passieren der Lehre noch mit einem kleinen Hammer wie beim Schweißverfahren festklopfen. Derartige Schläuche werden dann in der Regel kalt vulkanisiert, indem man durch sie Chlorschwefellösung fließen läßt und sie nachher noch durch eine Chlorschwefellösung hindurchzieht, um auch von außen eine Vulkanisation zu erzielen.

Ein Fabrikationszweig, der ebenfalls heute noch auf der Anwendung von auf dem Kalander gezogenen Platten bzw. auf Patentgummiplatten beruht, ist die Herstellung von Gummischuhen. Hier wird erst auf Holz-, gußeisernen oder Leichtmetalleisten der rohe Schuh aus verschiedenen Stücken gummierten Stoffes und Gummiplatten konfektioniert. Auf die oberste glatte Gummiplatte wird die mit entsprechender Narbung versehene Sohlenplatte gelegt und mit einem eigens für diese Zwecke hergestellten Öllack überstrichen. Hierauf wird der Schuh auf dem Leisten in der Regel in einem Heißluftraum mehrere Stunden bei der erforderlichen Vulkanisationstemperatur belassen.

Ein Gebiet, welches von den bisher besprochenen in der Methodik abweicht, ist die Herstellung von sog. Tauchwaren, wie z. B. Operations- oder Haushaltungshandschuhen, Fingerlingen, Pilotballons u. s. w. Hierzu bedient man sich der Lösung von Kautschuk in organischen Lösungsmitteln; wegen seiner Billigkeit und auch wegen seines hohen Lösungsvermögens wird hierfür vornehmlich Benzin angewandt. Der vorgeknetete Kautschuk bzw. die vorgekneteten Kautschukmischungen werden in sog. Lösewerken (große Bottiche, die luftdicht abschließbar sind) mit dem entsprechenden Lösungsmittel versetzt und hier für einige Stunden gerührt, bis eine einheitliche, zähflüssige Lösung entstanden ist. Diese wird nun in eigens konstruierte Tauchbottiche gefüllt und muß vor ihrer Verwendung mehrere Stunden in Ruhe belassen werden, damit die beim Lösungsvorgang bzw. beim Umfüllen in die Masse eingerührte Luft entweichen kann, da die Anwesenheit selbst kleinster Bläschen die Verwendung des fertigen Produktes stören, wenn nicht überhaupt illusorisch machen würde. Oberhalb dieses Bottichs werden nun auf geeigneten Rechen, welche eine Rotation um die Mittelachse

zulassen, die jeweils gewünschten Tauchformen, wie z. B. Sauger, Handschuhe u. dgl., angebracht (Abb. 192).

Steht der Rechen so über dem Bottich, daß eine Reihe von Tauchformen senkrecht nach unten zeigt, so wird der die Lösung enthaltende Bottich langsam nach oben gehoben, bis die Formen eintauchen. Dann wird der Bottich allmählich wieder gesenkt und der Rechen in Rotation versetzt. In der Regel ist der Rechen bzw. der ihn tragende Kranz in einem von warmer Luft durchstrichenen Gehäuse angebracht, wodurch eine rasche Verdunstung des Lösungsmittels erfolgt, welches in modern eingerichteten Anlagen wieder abgesaugt und rückgewonnen wird. Die „Tauchapparaturen" werden so eingestellt, daß der Rechen erst dann wieder eintaucht, wenn die vorher aufgetragene Schicht angetrocknet ist. Je nach der für die verschiedenen Zwecke erforderlichen Wandstärke der Produkte muß diese Tauchung 4—12mal, mitunter noch häufiger, vorgenommen werden. Besonders schwierig gestaltet sich die Herstellung von transparenten Saugern, da hier sowohl die Tauchung als auch insbesondere die Trocknung mit besonderer Vorsicht bewirkt werden muß. Da derartige Sauger ferner erhebliche Wandstärken aufweisen, muß hier eine größere Anzahl von Tauchungen vorgenommen werden.

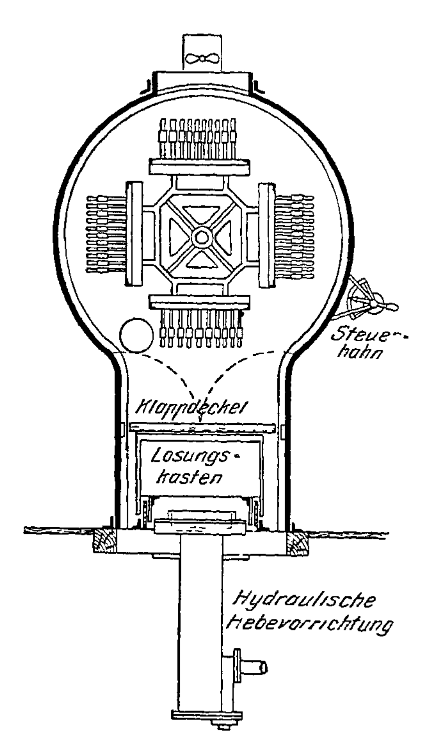
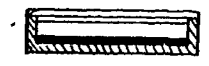
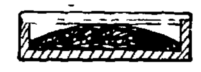
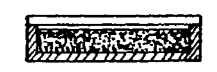


Abb. 192. Schnitt durch den Tauchapparat zur Herstellung nahtloser Kautschukwaren von HEINR. SCHIRM, Leipzig-Plagwitz.

Schwammgummiherstellung. Ein Artikel, welcher auch heute noch von nur verhältnismäßig wenigen Kautschukwarenfabriken auf den Markt gebracht wird, ist sog. Schwammkautschuk, wie er für Badeschwämme und -matten, in letzter Zeit vielfach für Polsterungen u. dgl. Anwendung findet. Der Grund, warum die Herstellung dieses Artikels sich auf verhältnismäßig wenige Fabriken beschränkt, ist in der schwierigen und nur auf Grund langjähriger Erfahrung einwandfrei möglichen Herstellung zu suchen. Die Herstellung von Schwammkautschuk wird prinzipiell folgendermaßen durchgeführt: Rohkautschuk wird nach erfolgter starker Mastikation mit den für die Grundmischung erforderlichen Füllstoffen versetzt, wobei für rote Qualitäten Goldschwefel, für gelbe Qualitäten in der Hauptsache Cadmiumfarbstoffe Anwendung finden. Die Mischung wird auf dem Walzwerk gründlichst durchgeknetet, um ihr so den Nerv des Naturkautschuks weitgehendst zu nehmen. In diesem Zustande werden dann noch solche Zusätze eingefügt, welche bei der darauffolgenden Heißvulkanisation eine blähende Wirkung ausüben. Solche Substanzen sind z. B. durch Wärme leicht zersetzliche Carbonate oder leicht verdampfbare Stoffe, wie z. B. Alkohol u. dgl. Von der Mischung wird in entsprechende Metallhohlformen nur so viel eingebracht, daß nicht die ganze Form, sondern je nach den Zusatzmengen nur ein Teil von ihr ausgefüllt wird. (Abb. 193). Während der Vulkanisation wird durch die Temperaturerhöhung

a *b* *c*

Abb. 193. Herstellung von Schwammgummi.
a vor der Vulkanisation; *b* während der Vulkanisation; *c* nach der Vulkanisation.

die Kautschukmasse, der, wie vorerwähnt, jeder natürliche Nerv genommen war, aufgebläht, bis sie die gesamte Hohlform ausfüllt. Nach erfolgter Vulkanisation, die sehr vorsichtig geleitet werden muß, verbleibt ein sog. „Brot“, welches aus einer die Form ganz ausfüllenden Kautschukhaut besteht, während das Innere der Masse schwammartige Struktur angenommen hat. Die Haut wird auf einer geeigneten Schneidemaschine entfernt und der verbleibende Schwammkautschuk, je nach weiterer Verwendung, zurechtgeschnitten. In neuerer Zeit ist auch vielfach von sog. Schwamm- oder Zellkautschuk die Rede gewesen. Die Fabrikation dieses Kautschuks unterscheidet sich von der vorerwähnten dadurch, daß in die Kautschukmischung nicht durch Temperaturerhöhung wirkende Blähmittel eingeführt werden, sondern ein inertes Gas, wie z. B. Stickstoff unter hohem Druck. Dieser Zellkautschuk ist außerordentlich leicht. Er wird vornehmlich für Polsterungen u. dgl. verwendet. In neuerer Zeit findet er außerdem zunehmende Verwendung als Isoliermasse in Kühlanlagen.

Ein in der Herstellung ähnliches, in seinen Eigenschaften aber gänzlich anderes Material ist Hartgummi (Ebonit, Hartkautschuk). Chemisch unterscheidet sich Hartgummi von Weichgummi lediglich durch einen wesentlich höheren Schwefelgehalt, welcher rund 40—50% des Kautschukgewichtes beträgt. Auch hier wird der Kautschuk mastiziert und ihm dann der Schwefel sowie die weiteren erwünschten Füllstoffe, zu denen vornehmlich Hartgummistaub zu zählen ist, einverleibt. Die Vulkanisationszeit beträgt, je nach der angewandten Zusammensetzung der Mischung sowie der angewandten Temperatur, bis zu 10^h. Da die unvulkanisierte, lediglich mastizierte Hartgummimischung dieselben Eigenschaften wie Weichgummimischungen aufweist und ebenso plastisch ist, ist es selbstverständlich, daß die Herstellungsmethoden für die verschiedensten Gegenstände ähnlich sind. So kann man diese Mischungen auf der Schlauchmaschine zu Schläuchen oder massiven Stäben spritzen, die dann nach erfolgter Vulkanisation Hartgummiröhren oder Stäbe ergeben. Solche Gegenstände kann man im vulkanisierten Zustande bei etwa 100° biegen, so daß man Winkelstücke u. dgl. bequem herstellen kann. In der Kälte wird das „Vulkanisat“ wieder fest. Man kann die Mischung aber auch auf dem Kalander zu Platten ziehen, welche dann zu den jeweils gewünschten Formen verwendet werden können. So werden z. B. Akkumulatorenkästen hergestellt, indem man kalandrierte Platten gewünschter Wandstärke um eine Form legt, die die inneren Maße des herzustellenden Gegenstandes aufweist, und sie dann in Trögen, die in der Regel mit Wasser gefüllt sind, vulkanisiert. Um eine möglichst glatte, leicht polierbare Oberfläche zu erhalten, die von aus Hartgummi hergestellten Gegenständen in der Regel gefordert wird, belegt man die Platte vor der Vulkanisation mit Zinnfolie. Die Herstellung von Kämmen z. B. erfolgt so, daß die auf dem Kalander gezogenen Platten auf beiden Seiten mit Zinnfolien belegt und auf einer Presse im unvulkanisierten Zustande ausgestanzt werden. Die so erhaltenen Stanzlinge werden im Kessel vulkanisiert, die Folien entfernt und die beim Pressen entstandenen Grate durch geeignete Maßnahmen abgenommen. Wenn Hochglanzpolitur gefordert wird, werden die Gegenstände mit einer Mischung aus Öl und Tripelerde poliert. Vielfach kann man aber auch, wie vor allem bei größeren Gegenständen, die Vulkanisation im heißen Dampf oder selbst in heißer Luft statt in Wasser vornehmen.

In letzter Zeit hat sich vornehmlich in der chemischen Industrie die Anwendung von Hartgummi überall dort sehr eingebürgert, wo man es mit der Lagerung oder Verarbeitung von Säuren oder anderen Metalle leicht angreifenden Chemikalien zu tun hat. Hierbei handelt es sich nicht nur um die Auskleidung von Gefäßen und Rohrleitungen u. dgl., sondern es werden heute auch vielfach schon Gegenstände, wie Rührwerke, Spinntöpfe für die Kunstseideindustrie, Ventilatoren u. dgl., mit Hartgummi bekleidet, um sie gegen die korrodierende Einwirkung der

Chemikalien widerstandsfähig zu machen. Die Bekleidung mit diesen Hartgummiüberzügen kann auf verschiedene Weise erfolgen. In der Regel wird die zu bekleidende Fläche erst mit einer stark schwefelhaltigen Kautschuklösung bestrichen, auf welche dann nach Verdampfung des Lösungsmittels eine auf dem Kalander vorgezogene Hartgummiplatte aufgelegt wird. Nach erfolgter Aus- oder Umkleidung wird dann der Gegenstand der Vulkanisation unterworfen, die entweder in heißer Luft oder in Dampf oder auch in heißem Wasser erfolgen kann.

In jüngster Zeit sind einige Präparate bekanntgeworden, welche die Bindungen von Metall und der aufzulegenden Kautschukmasse wesentlich verstärken (z. B. „Vulcalock" der B. F. GOODRICH CO.). Das Verfahren läßt sich bei der Umkleidung größerer Gegenstände und Flächen verhältnismäßig leicht ausführen; es bietet aber bei kleineren Gegenständen erhebliche Schwierigkeiten, und die Auskleidung von Rohrleitungen mit kleinem Durchmesser oder Krümmungen u. dgl. ist verhältnismässig schwierig, ja in manchen Fällen fast unmöglich. Hier scheint die Anwendung von Latex ein gänzlich neues Gebiet erschlossen zu haben, da man bei sachgemäßer Handhabung selbst die kompliziertesten Gegenstände mit Zuhilfenahme von Latexmischungen mit Hartgummi- oder Weichgummischichten überziehen kann.

Bezüglich der Verwendbarkeit des Hartkautschuks ist folgendes zu sagen: Chlor und Chlorverbindungen greifen ihn nicht an. Er ist unempfindlich gegen *konz.* Salzsäure, gegen Schwefelsäure bis zu 50—60 *Gew.-%* und auch gegen Flußsäure bis zur gleichen Konzentration. Dagegen widersteht er nicht *konz.* Salpetersäure und *konz.* Schwefelsäure, während er sonst gegen fast alle übrigen Säuren, auch gegen Essigsäure, Weinsäure, Milchsäure, Oxalsäure u. a., unempfindlich ist. Er ist beständig gegen Ammoniak und Alkalien sowie gegen Salzlösungen jeglicher Art.

Herstellung isolierter Leitungen. Außer in der eigentlichen Kautschukindustrie findet dieser Rohstoff seit langem besondere Anwendung in der Kabelindustrie sowie in der Industrie zur Herstellung isolierter Leitungen, wo er neben Guttapercha mehr seiner isolierenden als seiner elastischen Eigenschaften wegen zur Anwendung kommt. Die Bearbeitung von Kautschuk in der Kabelindustrie ist in den ersten Stadien ebenso, wie wir bereits besprochen haben. Bestimmte, jeweils den Vorschriften der einzelnen Länder angepaßte Mischungen werden hier auf den Mastikationswalzen hergestellt und weiter prinzipiell nach zwei Methoden verarbeitet. Entweder wird die Mischung durch eine den vorher besprochenen Schlauchmaschinen ähnliche Vorrichtung getrieben, durch deren Kopf gleichzeitig zentriert die zu überziehende Kabellitze oder der Metalldraht geführt wird. Die Kautschukmischung wird nun mit der Seele ausgestoßen, das so hergestellte Kabel in der Regel nach Einwicklung in Nesselstreifen in Talkum eingebettet und frei in Dampf vulkanisiert. Die andere Methode besteht darin, daß man die Mischung auf Dreiwalzenkalandern zu Platten in der Stärke zwischen 0,5 und 1,5 *mm* zieht und aus diesen Platten lange Streifen schneidet. Diese Streifen werden auf der sog. „Längsbedeckungsmaschine" so auf das Kabel aufgetragen, daß ein Streifen von oben und einer von unten kommt. Beim Passieren einer Profilwalze, welche dem endgültigen Durchmesser der herzustellenden isolierten Leitungen entspricht, schließen sich die Streifen durch Druck fest aneinander, so daß eine zusammenhängende Umschließung der Kabelseele erzielt wird.

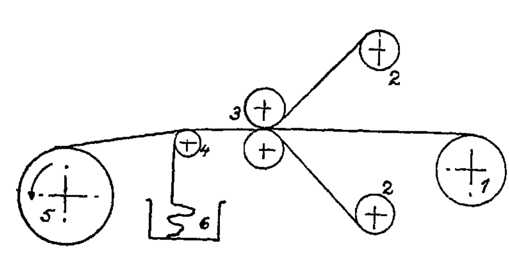


Abb. 194. Scheermaschine.
1 Drahtspulvorrichtung; *2* Kautschukstreifen; *3* Scheerwalzen; *4* Führungsrolle; *5* Aufwickelrolle; *6* Abfall.

In Abb. 194 ist die schematische Anwendung einer Scheermaschine zur Her-

stellung von Kabeln u. s. w. und in Abb. 195 ein Walzenpaar dieser Vorrichtung zum Überziehen von 3 Drähten mit Kautschuk dargestellt.

Ein zweites größeres Anwendungsgebiet des Kautschuks außerhalb der eigentlichen Kautschukindustrie ist die Herstellung sog. Hochdruckdichtungsplatten (It-Platten). Zu ihrer Herstellung wird der möglichst fein zerschnittene Rohkautschuk in entsprechenden Rühr- und Knetwerken durch Zusatz von Lösungsmitteln zum Anquellen gebracht und dann mit Asbestfasern, Eisenoxyd und geringen Mengen von Schwefel so homogen vermengt, daß eine möglichst gleichmäßige teigige Masse entsteht. Diese Masse wird nun auf dem sog. It-Platten-Kalander weiterverarbeitet. Dieser Kalander besteht in der Regel aus einer großen heizbaren Walze, welche die Platte an sich formt, und einer kleiner verstellbaren Auftrag- und Glättungswalze, welche der ersteren schräg vorgelagert ist. Der Teig wird zwischen beiden Walzen aufgetragen und von der kleinen auf die große so verteilt, daß mit dem Verdunsten des Lösungsmittels eine allmählich zur Platte anwachsende Schicht verbleibt. Ist die erforderliche Dicke der Platte erreicht, so wird der Kalander angehalten, die Platte längs der Walze durchgeschnitten und unter der Presse flachgedrückt. Wenn es sich um die Herstellung dickerer Platten handelt, als man normalerweise auf dem Kalander herstellen kann, werden Platten normaler Stärke unter Anwendung meist schnell vulkanisierender Kautschuklösungen dubliert.

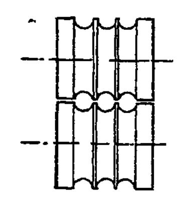


Abb. 195. Walzenpaar der Scheermaschine fur 3 Drahte.

Latex-Technologie. Wie bereits erörtert, hat das Interesse für Latex oder Latexkonzentrate und ihre direkte Anwendung sowohl in der Kautschukindustrie als auch in Industrien, die Kautschuklösungen verarbeiteten, aber auch in solchen Industrien, welche mit Kautschuk bis jetzt noch gar nichts gemein hatten, erheblich zugenommen. Es ist selbstverständlich, daß die Verarbeitungsmethoden von Latex sich von denen des Kautschuks zumindest in dem Maße unterscheiden müssen, wie sich der physikalische Zustand des Kautschuk-Kohlenwasserstoffes im Latex von dem des Rohkautschuks unterscheidet. Insbesondere muß hier der Umstand fest im Auge behalten werden, daß wir es beim Latex mit einer Dispersion mikroskopisch kleiner Kautschukteilchen in einem wässerigen Medium zu tun haben und nicht mit einer Quellung oder teilweisen Lösung von Rohkautschuk in organischen Losungsmitteln. Betrachtet man die Viscosität eines normalen Latex mit etwa 35% Kautschukgehalt und vergleicht diese z. B. mit einer 5%igen Benzin-Kautschuk-Lösung, so wird die erheblich geringere Viscosität des Latex auffallen. Wenn die Anwendung von Latex dennoch gerade auf solchen Gebieten, wo man bislang vornehmlich mit Kautschuklösungen gearbeitet hatte, nicht gleich zu einem durchschlagenden Erfolg geführt hat, so beruht dies darauf, daß man eben auch die bestehenden nachteiligen Eigenschaften derartiger wässeriger Dispersionen berücksichtigen muß. Diese bestehen nicht nur darin, daß Wasser an sich eine sehr schlecht adhärierende Flüssigkeit ist, sondern auch in dem Umstande, daß der Kohlenwasserstoff im Latex in seinem natürlichen, also mechanisch unbeanspruchten Zustande vorliegt und somit, wenn zu einem Film eingedampft, ebenso wie ein Stück Rohkautschuk an seiner Oberfläche nahezu gar keine klebenden Eigenschaften aufweist, während Lösungen von Rohkautschuk in organischen Lösungsmitteln schon allein dadurch eine klebende Wirkung ausüben, daß wir es hier mit stark klebendem mastiziertem Kautschuk zu tun haben, dessen Klebkraft außerdem noch durch den Quellungsvorgang merklich erhöht ist. Hieraus erklärt sich die Tatsache, daß eine in Latex normaler Konsistenz getauchte Form nach der Entnahme und Trocknung eine Schichtdicke aufweist, die erheblich geringer sein kann, als die, welche man beim Tauchen in eine an sich weniger *konz.* organische Kautschuklösung erhält. Das genauere Studium der chemisch-physikalischen Beschaffenheit des Latex hat aber in den letzten Jahren die Überwindung dieser Schwierigkeiten ermöglicht, und

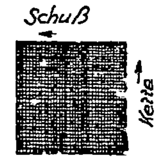
man kann heute Latex durch geeignete, verdickend wirkende sowie die Klebkraft mehr oder minder stark beeinflußende Zusätze mit großem Erfolg zur Herstellung von Tauchkörpern oder zum Streichen, Dublieren oder Kaschieren von Geweben anwenden. Solche aus Latex hergestellte oder mit Latex konfektionierte Waren unterscheiden sich von denen aus Rohkautschuklösungen oder durch Kalandrieren von Rohkautschuk erzeugten durch ihre erheblich besseren mechanischen Eigenschaften sowie durch ihre wesentlich erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen die verschiedensten Einflüsse, insbesondere gegen die sog. „natürliche Alterung" aller Kautschukwaren. Die besseren mechanischen Eigenschaften beruhen vornehmlich wieder auf der mechanisch in keiner Weise angegriffenen Struktur des natürlichen Produktes und sind vielfach durch die Mikrostruktur des Latex bedingt. Wenn man nämlich eine reine Patentgummiplatte oder durch Kalandrieren aus Rohkautschuk gezogene Platte mikroskopisch betrachtet, so zeigt sie, von vorhandenen Verunreinigungen abgesehen, ein optisch leeres Bild, woraus ohne weiteres erhellt, daß einem Einreißen der Platte kein erheblicher Widerstand entgegengesetzt werden kann. Eine sachgemäße Betrachtung einer aus Latex durch Tauchen oder Ausgießen gewonnenen Platte enthüllt jedoch das Vorhandensein einer deutlichen Mikrostruktur, welche naturgemäß einem Einriß einen nicht unerheblichen Widerstand entgegensetzt. Diese Mikrostruktur ist es nun, welche bei der Herstellung von Latexmischungen im Vergleich zur Herstellung von Rohkautschukmischungen berücksichtigt werden muß. Während man nämlich bei Rohkautschuk durch Auswahl entsprechender Füllstoffe, wie z. B. Gasruß, der stark adsorbierende Eigenschaften aufweist, gerade eine derartige Mikrostruktur erzielen kann, muß es einleuchten, daß man durch Einfügung von allzu vielen Füllstoffen in Latexmischungen die besonderen Eigenschaften der bereits vorhandenen Mikrostruktur erheblich verschlechtern kann.

Überhaupt ist die Herstellung von Mischungen unter Zugrundelegung von Latex ein Problem, welches noch bei weitem nicht als restlos gelöst betrachtet werden kann, zumal die Zeit, seitdem intensiv auf dem Gebiete der Latexforschung gearbeitet wird, trotz des heute wohl allgemeinen Verständnisses noch bei weitem nicht ausreicht, um den ganzen Komplex der hier auftretenden meist rein kolloid-chemischen Probleme der Dispersität, Stabilität, Koagulation u. s. w. erschöpfend zu ergründen.

Mit zunehmendem Vorteil wird heute Latex (aus rein wirtschaftlichen Gründen sowie wegen seiner hohen mechanischen Stabilität und der Möglichkeit, die Konzentration beliebig zu wählen, wird vor allem in Deutschland, aber auch in anderen Ländern konzentrierter Latex angewandt) in der Textilindustrie zum Kaschieren und Dublieren von Geweben aller Art, zur Herstellung von Kunstleder auf Stoff- oder Papierbasis, zur Erzeugung sog. Velourstoffe, auf dem Gebiete der Textilriemenerzeugung angewandt. Ein Gebiet, auf welchem der Latex die Anwendung von Kautschuklösungen immer weiter zurückdrängt, ist seine Anwendung als Klebesubstanz in der Schuhwarenfabrikation. Auch auf dem Gebiete der luftdichten Blechkonservenverschlüsse hat er bereits die benzinischen Lösungen so gut wie ganz aus dem Felde geschlagen. Aber auch zur Herstellung von Flaschenverschlüssen, wie Dichtungskapseln, wird Latex immer mehr benutzt, ebenso wie er auf dem Gebiete der Schleifscheibenherstellung sowie der Korkplattenerzeugung in zunehmendem Maße als Bindemittel Anwendung findet Schließlich sei noch auf die Herstellung von Tauchartikeln sowie auf die Möglichkeit, durch gewisse geeignete Latexmischungen verschiedene Gegenstände herzustellen, die bislang aus Rohkautschuk nicht erzeugbar waren, hingewiesen.

Auf dem Gebiete des größten Verbrauches an Kautschuk, nämlich der Herstellung von Automobilreifen und Luftschläuchen, ist der Fortschritt begreiflicherweise langsam, da hier nur lange Erprobung den Berechtigungsnachweis zur Umgestaltung der heute auf jahrelanger Erfahrung aufgebauten Verfahren erbringen

kann. Latex wird aber mit Vorteil auch auf diesem Arbeitsgebiete bei der Imprägnierung des den Unterbau für Automobilreifen bildenden Cordgewebes angewandt, und insbesondere hat die Anwendung von Latex die Einführung des sog. schußfreien Gewebes (Abb. 196) außerordentlich gefördert. Hierbei werden die einzelnen Gewebefäden durch entsprechende Vorrichtungen (Abb. 197) parallel durch ein Latexbad geführt und dann, nebeneinander angeordnet, auf Trockenwalzen unter gleichmäßiger Spannung gehalten, bis das Wasser verdunstet ist und nun die einzelnen Fäden nicht nur von einer Gummihülle umschlossen, sondern auch untereinander durch einen Kautschukfilm zusammengehalten werden. Auf Grund eingehender Versuche kann heute wohl als erwiesen gelten, daß mit Latex hergestelltes Cord größere Widerstandskraft besitzt als mit benzinösem Teig bereitetes, was natürlich für die Qualität der Reifen von Bedeutung ist. Aber auch Luftschläuche werden heute bereits von einzelnen Fabriken nach verschiedenen Tauchverfahren oder Gießverfahren aus Latex hergestellt und sollen sich durch ihre besonderen mechanischen Eigenschaften von denen aus mastiziertem Rohkautschuk vorteilhaft unterscheiden.



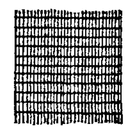
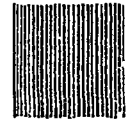



Abb. 196.

Altes Gewebe. Gewebe mit weniger Schußfäden. Modernes „Cord“-Gewebe.

Es steht heute wohl außer Frage, daß unsere zunehmende Kenntnis des Latex und seiner Eigenschaften auch seine Verwendung immer weiter fördern wird, und daß er in absehbarer Zeit auch auf Gebieten, auf welchen er heute noch keinerlei Anwendung findet, vorteilhaft wird angewendet werden können, zumal ja, abgesehen von den Qualitätsverbesserungen, bei sachgemäßer Verarbeitung nicht unerhebliche Ersparnisse zutage treten müssen, so durch den Wegfall der Mastikation, der Lösungsmittel bzw. deren Rückgewinnung.

Ein ausgesprochenes Latexgebiet, bei welchem man sich der genau studierten Koagulationserscheinungen bedient, ist die Herstellung **mikroporöser Gummifilter**, die an Stelle der bisher in der chemischen Industrie gebrauchten Filtertücher in Pressen in weicher Ausführung oder an Stelle von Filtersteinen in harter Ausführung Anwendung finden.

Mischwesen. Wie schon angedeutet, ist für den gesamten Fabrikationsgang wie auch für die Eigenschaften der herzustellenden Fertigwaren die durch das Mastizieren erreichte Plastizität und Klebkraft von größter Wichtigkeit. Hierbei spielt wieder die Art des angewandten Rohgummis sowie die Dauer der Mastikation, die Temperatur, bei welcher sie vorgenommen wurde, u. dgl. eine erhebliche Rolle. Aber auch die Art der Füllmittel, die zur Anwendung gelangen, mitunter sogar die Reihenfolge ihrer Einmischung, die Lagerzeit der fertigen Mischungen u. dgl. ist wichtig. Bei Latex wieder ist insbesondere die Art der Füllmittel und ihre chemisch-physikalische Einwirkung auf den Milchsaft wesentlich. Nur solche Füllstoffe sind wertvoll, welche die Stabilität der fertigen Mischungen nicht ungünstig beeinflussen oder, wenn sie dies in ihrem natürlichen Zustande tun, durch einfachste Zusätze so vorbereitet werden können, daß die Haltbarkeit, die Verteilung sowie die Mischung an sich nicht Schaden leidet. Bis vor gar nicht allzu langer Zeit hat man daher in den einzelnen Gummiwarenfabriken, die zumeist nicht von akademisch gebildeten Chemikern, sondern von Praktikern mit langjähriger Erfahrung geführt wurden, die einzelnen Rezepturen streng geheimgehalten, und erst in den allerletzten

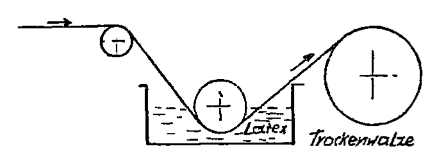


Abb 197. Herstellung von Cord durch Imprägnation mit flüssigem Latex.

Jahren hat hier der Fortschritt der Wissenschaft und Technik eine immer zunehmende Systematisierung und Rationalisierung des Mischwesens mit sich gebracht. Der größte Teil der heute hergestellten Gummiwaren enthält außer dem für die Vulkanisation erforderlichen Schwefel eine große Anzahl anderer Füllstoffe, die zur Erzielung der verschiedensten Effekte zur Einmischung gelangen. Wir können die Füllstoffe in folgende Gruppen einteilen:

1. Füll- oder verbilligende Zusätze;
2. Weichmachungsmittel;
3. Farbzusätze;
4. Festigkeit, Härte und Elastizität verbessernde Zusätze (Verstärker);
5. Die Vulkanisation beschleunigende oder verzögernde Stoffe und schließlich in allerletzter Zeit Stoffe, welche die natürliche Alterung in mehr oder minder starkem Maße reduzieren.

Die erste Gruppe enthält Stoffe sowohl anorganischer als auch organischer Natur. Mit zu den wichtigsten dieser Zusatzstoffe gehören die sog. Kautschukregenerate und gemahlenen Abfälle. Wie bereits erwähnt, verliert Kautschuk durch Vulkanisation seine klebenden Eigenschaften, und es ist somit nicht möglich, ein fertiges Vulkanisat auf der Mastizierwalze wieder plastisch zu machen. Es wird hierbei vielmehr zerrissen und mit zunehmender Walzarbeit zu einem feinen Pulver vermahlen. Man kann nun dieses Pulver wieder in solche Mischungen einarbeiten, bei denen es nicht auf besonders homogene Verteilung des Füllmaterials ankommt. Wertvoller ist es natürlich, derartige vulkanisierte Abfälle wieder plastisch zu machen, und dies ist die Aufgabe des Regenerationsverfahrens (s. S. 527). Das Regenerat wird keineswegs nur ausschließlich als Streckungs- oder Verbilligungsmaterial angewandt, sondern kann durch gemeinsame Verarbeitung mit frischem Kautschuk unter Umständen günstigere Wirkungen als dieser allein erzielen. Ein anderes, ausgesprochen weichmachendes Füllmittel ist der sog. „Faktis". Er entsteht im allgemeinen durch Erhitzen vegetabilischer Öle mit Schwefel bei Temperaturen von 150—200° (s. S. 541). Es bildet sich nach Abkühlung eine hell- bis dunkelbraune elastische, mehr oder minder weiche Masse, welche den Gummimischungen nicht nur zwecks Erweichung, sondern vielfach auch aus Gründen der besseren Verarbeitbarkeit und der Herabsetzung des *spez. Gew.*, wie für verschiedene Waren erforderlich, zugesetzt wird. Es ist aber auch möglich, an Stelle der Erhitzung durch Einrühren von Chlorschwefel in das Öl einen Faktis zu erzielen, welcher unter Umständen eine nahezu rein weiße Farbe aufweist. Dieses Produkt wird heute vornehmlich für Gummiwaren leichter Farbtönung und für kalt zu vulkanisierende Gegenstände angewandt. Außer den vorerwähnten Eigenschaften verleiht der Zusatz von Faktis den Kautschukwaren noch einen samtartigen Griff, welcher insbesondere bei Bettstoffen u. dgl. bevorzugt wird.

Vielfach werden auch direkt Öle, insbesondere mineralische und Harzöle, Fette, wie Lanolin, Paraffin, Wachsarten, Harze und bituminöse Stoffe, wie vor allem das unter dem Namen Mineral Rubber bekannte asphaltähnliche Produkt als erweichende Zusätze angewandt. Bei den Ölen und Fetten richtet sich die Anwendung vielfach nach der Säurezahl, welche bei der Vulkanisation mitunter ausgleichend wirkt. Die Stearinsäure bewirkt bei der Herstellung von Rußmischungen besonders gute Verteilung, was auf der stark dipolartigen Orientierung ihrer langen Fettsäuremolekel beruhen dürfte.

In den letzten Jahren ist auch vielfach Knochenleim zur Anwendung gekommen, um der Mischung eine festere Struktur zu geben bzw. bei schwer einmischbaren Stoffen gewissermaßen als Schutzkolloid zu wirken. Die in diesen Zusatz gesetzten Hoffnungen haben sich aber anscheinend nicht restlos erfüllt, was wohl darauf beruht, daß dieses Kolloid selbst im Laufe der Zeit in Gummimischungen durch hydrolytische Spaltung die wichtigsten seiner im frischen Zustande vorhandenen

Eigenschaften einbüßt und sogar zu einer erheblichen Verschlechterung der natürlichen Alterung führen kann.

Die weitaus größte zur Anwendung gelangende Menge von Füllstoffen ist pulverförmig und anorganischer Natur. Als die wichtigsten Vertreter der ersten Gruppe seien hier genannt: Kreide, Schwerspat, Kaolin, Gips, Bimsstein, Glaspulver (für Radiergummi), Asbest, Lampenruß, Graphit u. dgl. Es ist selbstverständlich, daß man bei der Aufstellung von Mischrezepten die chemische Zusammensetzung der anzuwendenden Füllstoffe berücksichtigen muß. Es ist z. B. nicht angängig, bei Mischungen, welche mit Säure in Berührung kommen, Carbonate zu verwenden und bei Mischungen, die mit Alkali in Berührung kommen, verseifbare Zusätze zu machen. Bei Gegenständen, die in Verbindung mit Nahrungs- oder Genußmitteln Anwendung finden, müssen ferner die hygienischen Vorschriften berücksichtigt werden, d. h. sie müssen frei von giftigen Substanzen, wie Bleiverbindungen u. s. w. sein. Bei Gegenständen, die der Kinderhygiene dienen, wie Sauger u. dgl., sind die Vorschriften noch erheblich strenger gefaßt.

Als Färbemittel in der Kautschukindustrie wird von alters her z. B. Goldschwefel angewandt. Da dieses Produkt, je nach seiner Herstellungsart, freies Calciumsulfat, auch wechselnde Mengen freien Schwefels enthält, ist bei Bestimmung des für die Vulkanisation jeweils erforderlichen Schwefelzusatzes darauf Rücksicht zu nehmen. Zinkoxyd, Zinksulfid, Lithopone, Cadmiumverbindungen, Ultramarinblau, Eisenoxyd, Zinnober u. dgl. sind die gebräuchlichsten anorganischen Färbemittel; doch hat man in letzter Zeit in immer zunehmendem Maße organische Farbstoffe hergestellt, welche sowohl vulkanisations- als auch temperaturbeständig sind und in bezug auf Färbekraft den anorganischen Zusätzen erheblich überlegen sind.

Wohl die wichtigsten Zusatzstoffe sind diejenigen, welche die Festigkeitseigenschaften der Mischungen beeinflussen. Sie beeinflussen die Zugfestigkeit oder die Dehnung, den Abriebswiderstand oder die Härte. Ihre wichtigsten Vertreter sind Gasruß, Zinkoxyd, kolloide Tone, Magnesiumcarbonat u. s. w. Der Gasruß ergibt stark erhöhte Bruchfestigkeit und Härte, erhöhten Abriebswiderstand und erhöhten Widerstand gegen Einriß oder Einkerbung, Die Dehnbarkeit wird durch Zusatz von Gasruß stark herabgesetzt; Magnesiumcarbonat ist weniger aktiv als Gasruß. Zinkoxyd beeinflußt die Härte kaum, führt aber zur Erzielung besonders elastischer Vulkanisate. Zinkoxyd bedingt unter den sog. „aktiven" Füllstoffen die geringste Erwärmung bei mechanischer Beanspruchung, während amerikanischer Gasruß die stärkste Erwärmung aufweist. Daß bei derartigen Zusätzen die bei der dauernden Beanspruchung auftretenden Hysterese- oder Ermüdungserscheinungen von Vulkanisaten verschieden beeinflußt werden, sei hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

Die Erkenntnis, daß die Wirkung dieser Zusatzstoffe nicht nur auf ihrer chemischen Konstitution beruht, sondern auch, u. zw. in viel größerem Maße, in ihrer Oberflächenbenetzbarkeit und ihrem Verteilungsgrad im Kautschuk zu suchen ist, bringt es mit sich, daß man sich heute mehr und mehr in der Füllstoffindustrie mit der Frage befaßt, wie man die verstärkenden Eigenschaften auf ein Maximum bringen kann, wobei naturgemäß rein kolloidchemische Probleme, wie Fragen der Oberflächenbenetzbarkeit, Adhäsionsentfaltung u. s. w., die Hauptrolle spielen.

Eine Gruppe von Füllstoffen, die immer mehr an Bedeutung gewinnt, ist die der sog. „Vulkanisationsbeschleuniger". Wohl hat man schon vor vielen Jahren erkannt, daß eine Anzahl von anorganischen Metalloxyden, wie z. B. die Oxyde des Bleis, Magnesiums, Calciums, eine ausgesprochen beschleunigende Wirkung auf den Vulkanisationsprozeß ausüben. Wirkliche Bedeutung aber haben die Beschleuniger erst in dem Moment gewonnen, als man vor nicht allzu langer

Zeit auch die verschiedensten organischen Substanzen auffand, welche diese Wirkung in verschieden starkem Maße aufweisen. Es ist bei der Unzahl und der chemischen Unterschiedlichkeit der heute auf dem Markt auffindbaren Beschleuniger schwer möglich, eine für diese Wirkung allgemein befriedigende Theorie zu geben. Wir können in großen Zügen unterscheiden zwischen stickstoffhaltigen Beschleunigern, zu denen die aliphatischen und aromatischen Amine sowie deren Verbindungen mit Aldehyd und Schwefelkohlenstoff, Nitro- und Nitrosoderivate, verschiedene Alkaloide und Thiuramdisulfide, und zweitens stickstofffreien Beschleunigern, zu denen vor allem Xanthogenate, dithiosaure Salze und die entsprechenden Disulfidderivate zu rechnen wären. Die Anwendung dieser Beschleuniger ermöglicht, die für eine einwandfreie Vulkanisation erforderliche Schwefelmenge erheblich zu reduzieren und gleichzeitig auch die Vulkanisationszeit und -temperatur zu verringern. Dies gilt in besonderem Maße von den sog. Ultrabeschleunigern, welche schon mit ganz geringen Schwefelmengen und sehr kurzer Vulkanisationszeit ausvulkanisierte Produkte liefern. Daß hierdurch die Eigenschaften der fertigen Produkte nicht unerheblich verbessert werden, leuchtet wohl ohne weiteres ein, wenn man berücksichtigt, daß bei der Vulkanisation erst eine weitgehende Depolymerisation des Kautschuks erfolgen muß, um eine geeignete Schwefeleinwirkung zu ermöglichen; je rascher diese Stufe erreicht ist und je kürzer der Kautschuk den hohen Temperaturen ausgesetzt ist, desto weniger wird er naturgemäß chemisch verändert. In letzter Zeit hat man nun noch in zunehmendem Maße Substanzen zur Anwendung gebracht, welche die natürlichen Alterungserscheinungen der vulkanisierten Kautschukwaren günstig beeinflussen. Auch hier sind es vornehmlich organische Substanzen, welche zur Anwendung gelangen, die sich durch eine starke Sauerstoffaffinität oder durch ihre reduzierenden Wirkungen auszeichnen. Hierzu gehört z. B. Aldol-α-naphthylamin.

Berücksichtigt man das eben über die Füllstoffe Besprochene im Hinblick auf die Anwendung von Latex, so sieht man, daß von vornherein alle die Substanzen ausscheiden müssen, welche an sich nicht schon in feinster Verteilung vorliegen. So war die Anwendung von Regenerat, Faktis und Mineral Rubber, die Anwendung von Paraffin, Fetten u. dgl. erst in dem Moment möglich, als es gelang, diese Substanzen feinst zu dispergieren. Heute sind wir auf Grund neuester Verfahren in der Lage, alle diese Substanzen in feinster Dispersion herzustellen und sie so dem Latex beizumischen. Bei Anwendung an sich pulverförmiger Zusätze muß man auf ihren chemischen Einfluß Rücksicht nehmen Vor allem scheiden hier alle die Substanzen aus, welche auf den Latex, sofern er nicht entsprechend vorbehandelt ist, stark koagulierend wirken, wie z. B. Verbindungen des Calciums und Magnesiums, es sei denn, daß sie in einer besonderen Form vorliegen oder nur in solchen Mengen zur Anwendung gelangen, daß ihre koagulierende Wirkung nicht zum Ausdruck kommt Substanzen, die wiederum stark wasseraufsaugend sind, wie z. B. der amerikanische Gasruß, können ebenfalls nur nach entsprechender Vorbehandlung ohne Veränderung der Stabilität der Latexmischungen angewandt werden. Bei der Anwendung von Farbstoffen muß außer der Vulkanisations- und Temperaturbeständigkeit auch die Alkalibeständigkeit berücksichtigt werden, da fast alle zur Verarbeitung gelangenden Latices auf Grund ihrer Konservierungsmethoden alkalische Reaktion aufweisen.

Aber auch die zur Vulkanisation anzuwendende Schwefelmenge bzw. der Beschleunigerzusatz sowie die zur Reduzierung und Herabminderung der natürlichen Alterung gemachten Zusätze müssen unter Berücksichtigung der Latexeigenschaften erfolgen, da alle die Latices, welche ohne Einbuße ihrer natürlichen Nichtkautschukbestandteile zur Verarbeitung gelangen, an sich schon verhältnismäßig kräftige Vulkanisationsbeschleuniger und sog. Antioxydantien enthalten.

Alphabetische Übersicht der heute gebräuchlichen Vulkanisationsbeschleuniger, ihre chemische Zusammensetzung sowie Angabe der herstellenden Firma[1].

Handelsname	Firma[2]	Konstitution
A 1	R. S. L.	Thiocarbanilid
A 5–10	R. S. L.	Formaldehydanilin
A 7	R. S. L.	Kondensationsprodukt aus Acetaldehyd und Äthylidenanilin
A 11	R. S. L.	Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und einer SCHIFFschen Base
A 16	R. S. L.	Kondensationsprodukt eines Aldehyds mit einer SCHIFFschen Base
A 17	R. S. L.	Methylen-p-toluidin
A 19	R. S. L.	Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und einer SCHIFFschen Base
A 20	R. S. L.	Aldehydamin, mit Mineralöl verdünnt
A 22	R. S. L.	Di-o-tolyl-thioharnstoff
A 32 . . .	R. S. L.	Kondensationsprodukt eines Aldehyds mit einer SCHIFFschen Base
A 50	R. S. L.	Aldehydamin[3]
Accelerene . . .	B. D.	p-Nitroso-dimethylanilin
Aero–X	Am. Cyan	Anilin-di-isopropyl-dithiophosphat
Akbar	P. D. C.	Anhydroformaldehyd-p-toluidin
Aldehyde-ammonia .	R. H.	Acetaldehydammoniak
Anchoraccel . . .	A. C.	Thiocarbanilid
B B	B. F. G.	Butyraldehyd-p-amino-dimethylanilin
Captax	R. T. V.	Mercaptobenzothiazol
Crylene hard . . .	N. C.	Aldehydamin[3]
Crylene paste	N. C.	Aldehydamin[3] + Stearinsäure
Chinoidin	A. B. N. K.	Mischung verschiedener Alkaloide der Chinarinde
D. O. T. G. . . .	*Du Pont*, R. H., Am. Cyan., D. C., R. S. L.	Di-o-tolylguanidin
D. O. T. T. . .	*Du Pont*, R. H., Am. Cyan., D. C., R. S. L.	Di-o-tolylthioharnstoff
D. P. G.	*Du Pont*, R. H., Am. Cyan., D. C., R. S. L.	Diphenylguanidin
E – A	R. H.	Äthylidenanilin
F – A (high m. p) .	R. H.	Formaldehydanilin
F – A (low m. p.) . .	R. H.	Methylendianilin
Furfuramide . . .	N. C.	Aldehydamin[3]
Formaniline . .	*Du Pont*	Anhydroformaldehydanilin
Grasselerator 102 .	G. C.	Hexamethylentetramin
Grasselerator 808, 833	G. C.	Aldehydamin[3]
Grasselerator 552 . .	G. C.	Pentamethylen-dithiocarbaminsaures Piperidin
Heptene	N. C.	Heptaldehydanilin, mit Mineralöl verdünnt
Heptene-base	N. C.	Heptaldehydanilin
Hexa	R. H.	Hexamethylentetramin
Lithex	N. C.	Bleidithiobenzoat

[1] Einer Arbeit von F. EMDEN (Kautschuk 5, 241 ff.) entnommen.

[2] D. C. = DOVAN CHEMICAL CO.
R. S. L. = RUBBER SERVICE LABORATORIES CO
B. F. G. = B. F. GOODRICH CO.
N. C. = NAUGATUCK CHEMICAL CO.
B. D. = BRITISH DYESTUFF CORPORATION.
L. V. = LEHMANN & VOSS.
A.B.N.K. = AMSTERDAMSCHE, BANDOENGSCHE UND NEDERLANDSCHE KININEFABRIKEN.
M. T. D. = THE MIDLAND TAR DISTILLERS.
R. H. = ROESSLER & HASSLACHER CO.
R. T. V. = R. T. VANDERBILT CO.
G. C. = GRASSELLI CHEMICAL CO.
Am. Cyan = AMERICAN CYANAMID CO.
A. C = ANCHOR CHEMICAL CO.
P. D. C. = PORTSMOUTH AND CHEMICAL CO.
H. H. R. = THE HOOLEY HILL RUBBER CO.

[3] Kondensationsprodukte aus Aminen mit Acetaldehyd oder anderen Aldehyden.

Handelsname	Firma	Konstitution
Methylene-dianilide .	*Du Pont*	Methylen-diphenyldiamin
Methylene-para-toluidine . . .	*Du Pont*	Methylen-p-toluidin
Monex	N. C.	Tetramethylthiurammonosulfid
Nurac (in Frankreich hergestellt) . . .		Thiocarbanilid
Pip-Pip	R. H.	Pentamethylen-dithiocarbaminsaures Piperidin
P. O. T. G. . .	Am. Cyan D. C. *Du Pont* u. a. P. D. C.	Phenyl-o-tolylguanidin
Portsmouth-accelerator Nr. 3		
R 2	R. S. L.	Kondensationsprodukt aus Methylendipiperidin und Schwefelkohlenstoff
R 3	R. S. L.	Zinksalz einer Dithiocarbaminsäure
R 5 . . .	R. S. L.	Dithiocarbamat
R. u. H. 40 . .	R. H.	Aldehydamin[1]
Safex	N. C.	Dimethyldithiocarbaminsaure-dinitrophenylester
Suparac Standard . .	M. T. D.	Pentamethylen-dithiocarbaminsaures Piperidin
Super-Sulphur Nr. 1 .	R. T. V.	Oxydiertes Zinksalz der Dimethyldithiocarbaminsaure
Super-Sulphur Nr. 2 .	R. T. V.	Bleisalz der Dimethyldithiocarbaminsaure
Tensilac 39, 40, 41, 50	R. H.	Aldehydamin[1]
Thermlo F	R. H.	Organisches Polysulfid
Thiocarbanilide . .	*Du Pont*	Thiocarbanilid
Thionex	*Du Pont*	Tetramethylthiurammonosulfid
Thiuram s. Vulkacit	*Du Pont* R. H. u. a.	Triphenylguanidin
T. P. G.		
Trimene	N. C.	Triäthyltrimethylentriamin und Stearinsaure
Trimene base . . .	N. C.	Triathyltrimethylentriamin
Tuads	R. T. V.	Tetramethylthiuramdisulfid
Ultracene . .	L. V.	Guanidinderivat
Ureka	R. S. L.	—
Velosan (in Frankreich hergestellt) . . .		Acetaldehydammoniak
Vulcanex	*Du Pont*	Aldehydamin[1]
Vulcanol .	*Du Pont*	Thioketophenyldipropylpropylidendihydrothiazin
Vulcapont .	*Du Pont*	Gleiche Teile Thionex und Vulcanol
Vulcone . .	*Du Pont*	Aldehydamin[1]
Vulkacit A .	*I. G.*	Acetaldehydammoniak
Vulkacit Bp .	*I. G.*	Gemisch hochsiedender heterocyclischer Basen
Vulkacit Ct . . .	*I. G.*	Thiocarbanilid
Vulkacit D	*I. G.*	Diphenylguanidin
Vulkacit H . .	*I. G.*	Hexamethylentetramin
Vulkacit Mercapto .	*I. G.*	Mercaptobenzothiazol
Vulkacit P . . .	*I. G.*	Pentamethylen-dithiocarbaminsaures Piperidin
Vulkacit P extra .	*I. G.*	Athylphenyl-dithiocarbaminsaures Zink
Vulkacit (Thiuran) . .	*I. G.*	Tetramethylthiuramdisulfid
Vulkacit TR	*I. G.*	Basengemisch von Polyaminen des Athylens
Vulkacit 470 . . .	*I. G.*	Kondensationsprodukt homologer Acroleine mit aromatischen Basen
Vulkacit 576 . . .	*I. G.*	Kondensationsprodukt homologer Acroleine mit aromatischen Basen
Vulkacit 774 . .	*I. G.*	Dithiocarbamat von Cyclohexylathylamin
Vulkacit 1000 .	*I. G.*	o-Tolyl-biguanid
Vulkafor I . .	B. D.	p-Nitroso-dimethylanilin
Vulkafor II	B. D.	Diphenylguanidin

[1] Kondensationsprodukte aus Aminen mit Acetaldehyd oder anderen Aldehyden.

Handelsname	Firma	Konstitution
Vulkafor III	B. D.	Triphenylguanidin
Vulkafor IV	B. D.	Thiocarbanilid
Vulkafor V	B. D.	Acetaldehydammoniak
Vulkafor VI	B. D.	Zink-diäthyldithiocarbamat
Vulkafor VI R	B. D.	Diäthylamindiäthyldithiocarbamat
Vulkafor VII	B. D.	Tetraäthylthiuramdisulfid
Waxene	R. S. L.	Dispersion von „A 16“ in Wachs
W 29	D. C.	Verbindung von Diphenylguanidin mit Dibenzyldithiocarbaminsäure
W 80	D. C.	Verbindung von Diphenylguanidin mit Mercaptobenzothiazol
W 87	D. C.	–
Z 88	R. S. L.	–
Z. B. X	N. C.	Zinkbutylxanthat
Zimate	R. T. V.	Oxydiertes Zinksalz der Dimethyldithiocarbaminsäure

Die Stärke der einzelnen Beschleuniger läßt sich im allgemeinen in 4 Gruppen einteilen, wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

Bezeichnung	Beschl. Kraft	Zusammensetzung
Ultra-Beschleuniger	sehr stark	Salze von Dithiosäuren, Thiuramsulfide
Semiultra-Beschleuniger	stark	Mercaptobenzothiazol, einige Aldehydamine, Vulkanol
Mäßig starke Beschleuniger	mäßig	Disubstituierte Guanidine, Aldehyd-Ammoniak-Kondensationsprodukte, die meisten Aldehydamine
Schwache Beschleuniger	gering	Trisubstituierte Guanidine, Formaldehydamine, Thioharnstoffe

Einige Standard-Vorschriften für Kautschukmischungen.

Laufflächenmischung für Automobilreifen.

Kautschuk	100
mineral rubber (Bitumen)	5
Zinkoxyd	5
Amerikanischer Gasruß	40
Stearinsäure	4
pine tar (Pinienteer)	2
Schwefel	3
Antioxydanz (Alterungsverzögerer)	1
halbstarker Ultrabeschleuniger	0,8

Zwischenschichtmischung für Automobilreifen.

Kautschuk	75
Zinkoxyd	18
Spindelöl	4
Schwefel	3

Luftschlauchmischung.

Kautschuk	80
Goldschwefel	14,5
Zinkoxyd	2
Paraffin	2
Wollfett	1,5

Riemenmischung.

Kautschuk	100
Bleioxyd	10
Mineralöl	20
Schwefel	2
Ultrabeschleuniger	0.15
halbstarker Ultrabeschleuniger	0,05

Gasschlauchmischung.

Kautschuk	200
Kreide	210
Goldschwefel	15
Magnesia usta	4
Schwefel	4
Ultrabeschleuniger	1,6

Schwammgummimischung.

a) Kautschuk	200
Kreide	40
Schwefel	2
Goldschwefel	15
Ammoniumcarbonat	10
„ chlorid	2
Natriumnitrit	4

b)

Kautschuk	25
Schwefel	1,5
Goldschwefel	3
Lithopone	11,5
Kreide	5
Zinkoxyd	2,5
Eisenoxyd	3
Weizenstärke	2,5
Olivenöl	0,75
Ricinusöl	0,75
Anilin	0,10
Zinnober	1,0

Sobald diese Mischung mastiziert ist, wird pro 1 *kg* auf kalter Walze zugesetzt:

96%iger Alkohol	0,05
Amylalkohol	0,02
Wasser	0,02
Anilin	0,02

Fahrradschlauchmischung.

Kautschuk	60
Faktis	18
Lithopone	19,8
Schwefel	2
Ultrabeschleuniger	0,4

Kaugummi. Obwohl seine Herstellung nicht direkt mit der Kautschukindustrie im wahren Sinne des Wortes zusammenhängt, sollen hier immerhin einige Bemerkungen darüber hinzugefügt werden.

Als Rohprodukt für die Herstellung von Kaugummi wird auch heute noch vornehmlich der sehr harzreiche Kautschuk des zumeist in Britisch-Malaya bodenständigen Jelutong und des in Mexiko beheimateten Chickle angewandt. Diese Kautschukarten werden von den einzelnen Fabriken nach streng geheimgehaltenen Methoden und unter weitgehendster Geheimhaltung der gemachten Zusätze verarbeitet. Prinzipiell erfolgt die Herstellung derart, daß der an sich harzreiche Jelutong oder Chickle-Kautschuk mit ätherischen Ölen, wie z. B. Pfefferminzöl, geknetet und dann so lange weiter erhitzt wird, bis er eine homogene Masse bildet. Mit dem zunehmenden Verbrauch an Kaugummi, vornehmlich in Amerika, ist man aber auch schon zeitweise dazu übergegangen, gewöhnlichen Plantagenkautschuk, ja selbst Latex, auf Kaugummi zu verarbeiten. Die Zubereitung dieses Materials erfordert außer dem Zusatz an geschmackverbessernden Stoffen vor allem die gänzliche Vernichtung des den harzarmen Kautschuksorten innewohnenden „Nervs". Dies geschieht am häufigsten dadurch, daß man den Kautschuk mit Harzen vermengt, wobei vornehmlich solche in Frage kommen, die auf den Kautschukkohlenwasserstoff lösend und erweichend wirken.

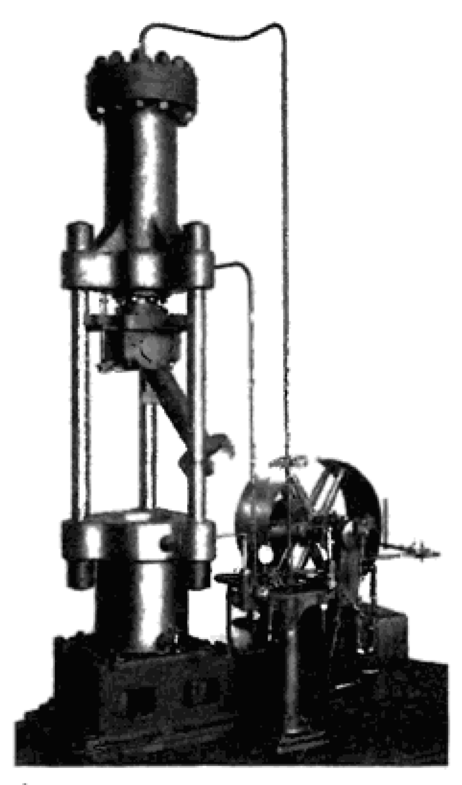


Abb. 198. Siebpresse zum Reinigen von Gummi und Guttapercha von FRIEDR. KRUPP, GRUSONWERK A.-G., Magdeburg.

Verarbeitung von Guttapercha und Balata. Im Prinzip ähnlich sind auch die Verarbeitungsmethoden, wie sie für die dem Kautschuk ähnlichen Kohlenwasserstoffe Guttapercha und Balata Anwendung finden. Diese beiden Kohlenwasserstoffe müssen auch heute noch in der Regel vor einer Weiterverarbeitung einem gründlichen Reinigungs- und Trockenverfahren unterzogen werden, da man über keine allzu großen Mengen rein plantagenmäßig gewonnener Balata und Guttapercha verfügt. Das Material wird zuerst möglichst fein zerkleinert und in diesem Zustande längere Zeit mit kochendem Wasser behandelt, um dann auf geeigneten Waschmaschinen von den gröbsten Verunreinigungen befreit zu werden. Prinzipiell sind diese Waschmaschinen den für die Patentplattenerzeugung angewandten Mastikatoren ähnlich, nur daß hier entsprechend dem Zweck für genügende

Wasserzufuhr während des Zerreiß- und Knetprozesses gesorgt wird. Die gewaschene heiße Masse gelangt dann in eine Siebpresse, auf der die noch vorhandenen Verunreinigungen zurückgehalten werden können. Nach Passieren der Siebpresse (Abb. 198) wird das verbleibende Material auf Kalandern zu dünnen Platten gezogen, um so möglichst rasch das noch vorhandene Wasser abgeben zu können. Bei solchen Guttapercha- und Balataarten, die noch viel Harz enthalten, wird dieses vielfach in entsprechenden Anlagen durch Aceton, Essigäther u. dgl. entfernt. Die Eigenschaft der Guttapercha, in heißem Wasser plastisch zu werden und die ihr in diesem Zustande gegebene Form in der Kälte beizubehalten, ermöglicht die verhältnismäßig einfache Herstellung der verschiedensten Gebrauchsgegenstände. Guttapercha



Abb. 199 *a*.



Abb. 199 *b*.

Röntgenaufnahme von Kautschuk, *a* ungedehnt, *b* gedehnt.

im Gemisch mit Balata wird heute noch vielfach in der Treibriemenindustrie angewandt; Balata allein wird auch als letzte Auflage auf Textilriemen aufgetragen. In der Regel geschieht dies so, daß man den gelösten Kohlenwasserstoff auf einer Streichmaschine auf das reine Gewebe aufbringt. Guttapercha allein findet noch des öfteren Anwendung in der Zahnheilkunde, da sie sich besonders zur Abnahme von Abdrücken sowie zur Herstellung provisorischer Füllungen eignet, ferner in der Blumenindustrie. Ihr Hauptanwendungsgebiet ist aber auch heute noch die Elektrotechnik, wo sie, insbesondere in Anbetracht ihrer hohen isolierenden Eigenschaften, zu der Herstellung von Unterseekabeln verwendet wird. In den letzten Jahren hat man aber, wie bereits erwähnt, in immer zunehmendem Maße hierfür die Anwendung von Rohkautschuk propagiert.

Struktur des Kautschuks. Während wir uns bis vor kurzem damit begnügen mußten, daß dem Kautschuk die chemische Konstitutionsformel $(C_5H_8)_x$ zukommt, ohne daß wir uns aber über die weitere molekulare Orientierung ein allseits befriedigendes Bild machen konnten, hat in den letzten Jahren die Anwendung der Röntgenmethode uns doch in der Erkenntnis der inneren Struktur dieses wichtigen Naturproduktes um ein erhebliches Stück weitergebracht. Ungedehnter Kautschuk ergibt einen sog. „amorphen Ring“ (Abb. 199 *a*), wie wir ihn von Flüssigkeiten her kennen. Derselbe Rohkautschuk zeigt im gedehnten Zustande deutliche Röntgeninterferenzpunkte (Abb. 199 *b*). Die Anordnung dieser Interferenzpunkte ist analog derjenigen, wie sie bei natürlichen Faserstoffen vorgefunden wird, worauf die für diese Art der Interferenzerscheinungen übliche Bezeichnung „Faser-Diagramm“ hinweist. Da man auf Grund sehr eingehender Röntgenforschungen heute die Annahme vertritt, daß derartige Interferenzpunkte nur überall dort zustande kommen können, wo eine gittermäßige periodisch immer wiederkehrende Anordnung von Atomen vorliegt, wie dies bei echten Krystallen am deutlichsten der Fall ist, muß man annehmen, daß die natürlichen Faserstoffe aus solchen submikroskopischen Krystallen oder, wie man es in neuerer Zeit vielfach ausdrückt, aus „Micellen“ aufgebaut sind. Dieselbe Auffassung wird für den Kautschuk vertreten, bei welchem angenommen wird, daß im gedehnten Zustande eine weitgehende Orientierung der Kautschukmicellen in der Faserachse (Dehnungsrichtung) erfolgt ist.

Immerhin hat der Umstand, daß das Auftreten dieser Interferenzpunkte nur im gedehnten Zustande erfolgt, und daß sie sofort nach Entspannung wieder verschwinden, zur Aufstellung verschiedener Theorien Anlaß gegeben. Die ersten in dieser Beziehung im Detail diskutierten Theorien besagten, daß diese Micellarverbände auch schon im Rohkautschuk präformiert sind, sich jedoch in

einem gequollenen Zus'ande befinden, wodurch das Auftreten scharfer Interferenzpunkte unmöglich wird. Bei Dehnung wird das Quellungsmittel (es handelt sich hier um einen Stoff mit der gleichen chemischen Zusammensetzung, aber mit einem niedrigeren Polymerisationsgrad) ausgequetscht, wodurch die innere Orientierung der Micellen das Auftreten von Interferenzpunkten ermöglicht. Die andere Theorie nimmt an, daß gerade die niedrig polymerisierte Substanz diejenige ist, welche durch den beim Ausquetschen sich ergebenden Druck zur Krystallisation gezwungen wird und so das Auftreten von Interferenzen verursacht. Die bisherigen Arbeitsmethoden lassen derzeit eine endgültige Entscheidung über die Richtigkeit der einen oder anderen Auffassung noch nicht zu. Wird nun Kautschuk mastiziert, so büßt er mit zunehmendem Mastikationsgrade, wie bereits erwähnt, seine elastischen Eigenschaften ein; gleichzeitig verliert er aber auch die Fähigkeit, bei Dehnung Interferenzen zu ergeben. Die Veränderung, die Kautschuk bei der Mastikation erfahrt, beruht, soweit es sich um Hevea-Latex handelt, teilweise auf einer fortschreitenden Zerstörung der naturlichen Latexteilchen, wodurch der früher in jedem Teilchen eingeschlossene nieder polymerisierte Anteil an die Oberfläche gelangt; die zunehmende Klebrigkeit und abnehmende Elastizität finden so bis zu einem gewissen Grade ihre Erklärung. Bei fortschreitender Mastikation, wie wir sie z. B. bei sog. „totgewalzten" Kautschuk vorfinden, erfolgt aber allem Anschein nach eine zunehmende Zerstörung der ursprünglichen Micellarverbände (Depolymerisation). Wird mastizierter Kauschukt längere Zeit gelagert, so gewinnt er wieder bis zu einem gewissen Grade seine elastischen Eigenschaften zurück. Da ein Wiederzusammenwachsen der ursprünglichen Latexteilchen an sich nicht denkbar ist und auch experimentell nicht nachzuweisen war, verbleibt als einzige derzeit mögliche sinnfällige Erklarung, daß bei der Lagerung Molekülverschiebungen vor sich gehen, welche einem zunehmenden Wiederaufbau der Micellen gleichkommen. Durch die Vulkanisation erhalten wir, wie schon erwähnt, ein Produkt, welches im Vergleich zu Rohkautschuk verstärkte elastische Eigenschaften aufweist. Auch Vulkanisate zeigen dieselben Interferenzerscheinungen wie Rohkautschuk, lediglich mit dem Unterschiede, daß das Auftreten der Interferenzpunkte erst bei höheren Dehnungsgraden erfolgt. Die Ursache hierfür ist wohl richtig darin erkannt worden, daß der bei der Vulkanisation angewandte Schwefel bzw. die verschiedenen anderen für gleichartige Veränderung des Kautschuks vorgeschlagenen Substanzen sich dergestalt an die einzelnen Micellen anlagern, daß ein stabileres Gerüst zwischen den einzelnen Kautschuk-Molekülstäben oder -ketten entsteht. Man kann primitiv das vielleicht so verstehen, daß man es im unvulkanisierten Kautschuk mit einer Aneinanderlagerung langer Molekülketten zu tun hat, welche sich durch Nebenvalenzkräfte zusammenhalten, während im Vulkanisat durch Schwefel u. dgl. zwischen den einzelnen Ketten Brücken geschlagen oder Ringe geschlossen werden, wobei es im Prinzip einerlei ist, ob die Vulkanisation heiß oder kalt erfolgt war.

Untersuchung[1]. Die Untersuchung von Kautschuk und den daraus hergestellten Fabrikaten beruht auf den Arbeiten von HENRIQUES (*Gummi-Ztg.* 7, 8; **14**, 10) und den ihnen fast unmittelbar folgenden von WEBER (ebenda 7, 24; **12**, 35; **17**, 10).

Unter Benutzung der für die Untersuchung von Kabelisolierungen und Kautschukwaren (Deutscher Verband für Matetrialprüfungen der Technik, Bericht 76) aufgestellten sowie auf Grund von ausländischen Normen (SCOTT, Standard methods of chemic. analyse) sei die Grundlage der allgemeinen Kautschukuntersuchung, wie folgt, skizziert:

Der Rohkautschuk als solcher wird geprüft auf mechanische Verunreinigungen, Asche, Harz, Stickstoff und Quellfähigkeit. Die Asche wird sehr genau darauf geprüft, ob keine für die Lebensfähigkeit des Kautschuks störenden Verunreinigungen vorhanden sind; als solche sind besonders Kupfer, Mangan und auch wasserlösliche Eisensalze anzusprechen. Die Quellfähigkeit, in der Technik bezeichnet als Lösung, wird in einem bestimmten Verhältnis von Kautschuk zu Lösungsmittel durch Viscositätsbestimmung erkannt. Aus den Viscositätswerten wird ein gewisses Wertmaß für die Anwendbarkeit der betreffenden Kautschuksorte hergeleitet. Je höher der Viscositätswert ist, umso höher wird der Wert der Ware für technische Verwendung erachtet. Die Harzsubstanz, d. i. der in Aceton lösliche Anteil, wird durch 8stündige Extraktion im ZUNTZ- oder Normalapparat der Richtlinien bestimmt. Von der Harzsubstanz wird die Neutralisationszahl, das ist die Säurezahl, bestimmt. Die Annahme geht dahin, daß Harz, wenn es etwa 4% des Wertes der Kautschuksubstanz nicht übersteigt, besonders wenn die Neutralisationszahl relativ hoch ist, eine gute Bedeutung für die Vulkanisierung hat Die Stickstoffbestimmung wird durchgeführt, um den Gehalt an Eiweißsubstanz zu ermitteln. Eiweiß ist gleichfalls für die Vulkanisation von Bedeutung.

Bei Rohkautschuken, die nicht aus der Plantage stammen und daher noch einer Reinigungsbehandlung und Trocknung bedürfen, wird auch der durch die Reinigung entstehende Verlust, der sog. Waschverlust, durch Behandeln von guten Durchschnittsproben auf einem Waschwalzwerk, welches dem betriebsmäßigen (vgl. o. S. 503) angepaßt ist, bestimmt.

Der zur Verarbeitung fertige Rohkautschuk muß wasserfrei sein. Um seinen Verarbeitungswert zu bestimmen, wird ein genügend großes Muster einheitlich mit je 10% seines Gewichtes Schwefel gemischt. Aus der Mischung werden normale Platten, 6 *mm* dick, 120×180 *mm* groß, hergestellt. Die Platten werden bei mehreren Vulkanisationsstufen vulkanisiert. Die Vulkanisate werden der mechanischen und chemischen Prüfung unterworfen. In vielen Fällen werden für einzelne Fabrikate Vulkanisationsreihen ausgeführt; diese dienen dann als Verarbeitungsnorm für die einzelne Kautschukpartie. Als Zusatz für diese Reihen werden dem Kautschuk diejenigen Füllstoffe beigemischt, die für die betreffende Ware verwendet werden.

Prüfung von Kautschukfabrikaten. In den Fabrikaten wird die Feuchtigkeit durch Trocknung, die Harzsubstanz durch Acetonbehandlung bestimmt. Darnach folgt vielfach eine Behandlung mit Chloroform. Durch diese werden Beimischungen, wie Asphalt, Teer u. s. w., erkannt, aber auch ungenügend vulkanisierte Kautschukteile in Lösung gebracht. Der Chloroformbehandlung, die häufig

[1] Bearbeitet von FRITZ FRANK.

unterbleiben kann, folgt eine solche mit alkoholischer Kalilauge, um verseifbare Anteile, wie Faktissubstanz, fette Öle, Fettsäuren u. dgl., die vielfach zugesetzt werden, in Lösung zu bringen. Endlich folgt, zur Ermittlung der Mineralbestandteile, ein Aufschluß nach FRANK-MARCKWALD, d. i. eine Behandlung mit Xylol (*Gummi-Ztg.* 22, 50) unter 15 *Atm.* Druck, oder ohne Druck durch Kochen in einem Paraffinöl (KINDSCHER, Mater. Prüfungswesen, S. 609 [ENKE 1924]), welches bei etwa 250° siedet. Durch eine dieser zuletzt genannten Behandlungsarten, am besten durch die Xyloldruckmethode, wird die vulkanisierte Kautschuksubstanz depolymerisiert und dadurch in eine dünnflüssige Lösung übergeführt. Die Mineralbestandteile können durch Zentrifugieren und Auswaschen mit Äther von den gelösten Teilen getrennt werden, und es kann nun aus der Differenz die Berechnung der Menge der Kautschuksubstanz erfolgen. Die Mineralbestandteile werden für sich geprüft. Zugesetzter Ruß findet sich bei den Mineralbestandteilen.

Wichtig ist die Schwefelbestimmung. Der durch die Vulkanisation nicht an Kautschuk gebundene Schwefel aus der Mischung geht bei der Acetonbehandlung mit in Lösung und wird in dieser Lösung bestimmt. Ferner wird in der Rohprobe die Gesamtschwefelbestimmung und in den isolierten Mineralbestandteilen die an Mineralien gebundene Schwefelmenge bestimmt. Aus der Differenz des Gesamtschwefels minus Mineralschwefel plus acetonlöslicher Schwefel errechnet sich der an Kautschuk gebundene Schwefel.

Für die Ausführung der einzelnen Arbeitsweisen sind in den Normalvorschriften genaue Angaben gemacht: *Lunge-Berl*, S. 1200–1217[1] und Deutscher Verband für die Materialprüfungen der Technik, Bericht 76, Richtlinien für die Prüfungen von Kautschuk. Kabelisolierungen: Normen des Verbandes deutscher Elektrotechniker 1922.

Wichtig ist die genaue Durchführung der Prüfung der anorganischen und organischen Füllmittel. Für die anorganischen Füllmittel sind besondere Arbeitsweisen allgemein angenommen. Sie sind in den genannten Werken festgelegt und müssen genau innegehalten werden, besonders wenn Goldschwefel, Zinnober und andere beim Verbrennen flüchtige Körper vorhanden sind.

Beim heutigen Stande der Technik ist es unerläßlich, eingehende Stickstoffbestimmungen auszuführen. Der Stickstoff, der im Rohkautschuk vorhanden ist, bleibt im verarbeiteten unverändert. Der Stickstoff eines zugesetzten Beschleunigers findet sich zum Teil in der Acetonlösung und kann in ihr bestimmt werden. Ist Stickstoff an dieser Stelle vorhanden, so muß er aus zugesetztem Beschleuniger stammen und ist ein weiterer Beweis für die Anwesenheit eines solchen.

Zusammenstellung des Analysenganges (für fast alle Fälle anwendbar, bei Weich- und Hartkautschukwaren)

<table>
<tr><td colspan="5">1. Ausgangsmaterial wird mit Aceton extrahiert</td><td>4. Direkte Bestimmungen im Ausgangsmaterial</td></tr>
<tr><td rowspan="3">A. Extrakt:</td><td colspan="4">B. Rückstand wird in 2 Gruppen weiter bearbeitet:</td><td rowspan="4">Wasser
Asche (wird zur qualitativen Untersuchung verwendet)
Ges. Schwefel
Ges. Chlor
Goldschwefel
Zinnober
Sulfidschwefel
Stickstoff, ges.</td></tr>
<tr><td colspan="2">2 Behandeln mit alkohol. Kali</td><td colspan="2">3. Behandeln mit Xylol im Autoklaven</td></tr>
<tr><td>C. Extrakt:</td><td>D. Rückstand:</td><td>E. Lösung:</td><td>F. Rückstand:</td></tr>
<tr><td>Gesamte Menge des freien Schwefels
Partiell geschwefelte Faktisanteile
Harzsubstanz d. Kautschuks
Fremde Harze
Harzöl
Mineralöle und Paraffin
Lösliche Anteile von Teeren, Pechen, Asphalten, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe
Fettsäuren, fette Öle
Wachs, Wollfett
Organische Farbstoffe
Org. Vulkanisationsbeschleuniger
Konservierungsmittel
Wasser (indirekte Bestimmung)</td><td>Weißer Faktis / Brauner Faktis – daran gebundenes Chlor u Schwefel
Oxydierte fette Öle
Teil des Chlors, welcher an Kautschuk gebunden war
Teil des Zinkoxyds und Goldschwefels
Verseifbare, nicht in Aceton lösliche fremde Harze</td><td>Kautschuksubstanz, daran gebunden Schwefel
Mineralbestandteile, soweit nicht mit alkoholischem Kali löslich</td><td>Kautschuksubstanz mit daran gebundenem Schwefel
Faktis
Fremde Harze</td><td>Füllstoffe, alle Mineralfüllmittel meist unzersetzt, auch im allgemeinen die Carbonate, Sulfide
Aus Kautschuk stammendes Eiweiß, zum Teil zersetzt.
Mehl, Cellulose, Ruß, Graphit (Zinnober enthaltende Mischungen dürfen nur im zugeschmolzenen Glase mit Xylol behandelt werden wegen der Flüchtigkeit der Quecksilberverbindung – Schädigung des Autoklaven)</td></tr>
</table>

[1] Ausgabe 8 in Vorbereitung.

Von besonderer Bedeutung für die Auswertung der Kautschukwaren ist noch eine Reihe von physikalischen und chemisch-physikalischen Prüfungen geworden. Sie werden nach Übereinstimmungsmethoden sowohl am versuchsweise verarbeiteten Rohkautschuk nach seiner Vulkanisation ausgeführt, als auch besonders an fertigen Kautschukwaren. Sie erstrecken sich auf die bei der Verwendung der Waren an diese gestellten Anforderungen. Die mechanischen Prüfungen sind:

Zugversuche in Probeformen verschiedener Ausführung, besonders in Ringformen nach SCHOPPER-DALÉN. Die Ringe werden auf der normalen Gummiprüfungsmaschine nach SCHOPPER geprüft. Für den Verlauf der Prüfung werden Schaulinienzeichner verwendet; ihre Aufzeichnungen sind von Bedeutung.

Streck-Elastizitäts-Proben werden durch Dauerversuche im MARTENS-SCHOPPER-Apparat ausgeführt. Dauerversuche mit Weichgummiringen in einer Maschine, gleichfalls Bauart MARTENS-SCHOPPER. Sie lehnt sich an die Papierprüfungsapparate an.

Alterungsversuche werden nach GER durch Erwärmung im Sauerstoffstrom oder auch unter Dauerzug mit ruhender und Dauerlast, und an Ringproben, die auf Glasplatten aufgezogen sind, ausgeführt.

Stoß- und Elastizitäts-Proben, die für Puffer und ähnliches von großer Bedeutung sind, werden im Stoß-Elastizitäts-Prüfer, Bauart SCHOB, vorgenommen, Zermürbungsproben im Kugel-Prüfapparat nach MARTENS. Diese Prüfungen sind besonders wichtig und unentbehrlich für die Untersuchung der Automobilbereifung. Ähnlichen Anforderungen wird der Abnutzungsprüfapparat gerecht, bei welchem Scheiben aus Gummiplatten in Schmirgel bewegt werden. Noch geeigneter, auch für Betriebskontrolle, ist der Abrader nach GRASSALLI. — Druckversuche werden durch den Kugeldruckprüfer nach Bauart MARTENS-BRINNELL ausgeführt.

Über Prüfung von Ballonstoffen s. Bd. **II**, 69.

Für verschiedene Gummigegenstände ist auch die Widerstandsfähigkeit gegen korrodierend wirkende Gase, Säuren, Laugen u. ä. festzustellen. Es werden entweder die Verfahren angewendet, wie sie für die Prüfung der Gasdurchlässigkeit oder in der Anstrichtechnik (Metallkorrosion) üblich sind.

Kabelisolierungen und andere als Weich- und Hartgummi-Isolierungen gebrauchte Gegenstände werden elektrisch geprüft auf die Widerstandsfähigkeit und außerdem nach den Normen für die mechanisch-technische Prüfung elektrischer Isolierstoffe. Die Prüfung erstreckt sich auf die rein mechanischen und auf die technischen Eigenschaften. *Frank.*

Wirtschaftliches. Vgl. auch die Tabellen über Rohgummi-Welterzeugung (S. 496), Preisbewegung (S. 496), Rohgummiausfuhr der wichtigsten Erzeugungsgebiete (S. 496) und Rohgummi-Anbauflächen der Welt (S. 497)

Deutschlands Einfuhr und Ausfuhr an Rohkautschuk[1] in t[2].

	Einfuhr	Ausfuhr		Einfuhr	Ausfuhr
1907	15 809	4763	1920	12 210	115
1908	14 741	4128	1921 (teils geschätzt)	22 000	140
1909	15 517	4066	1922	28 797	807
1910	18 705	4754	1923	19 749	933
1911	18 959	4591	1924	23 855	764
1912	20 586	4943	1925	36 100	1619
1913	50 498	3972	1926	25 039	1898
			1927	42 563	3048
			1928	42 590	3928

Deutschlands Verbrauch an Rohstoffen der Kautschukwirtschaft in t[3].
Errechnet aus der Ein- und Ausfuhr.

1901	8 010	1906	14 700	1911	23 534	1924	26 438
1902	8 793	1907	14 477	1912	19 250	1925	42 979
1903	10 489	1908	15 128	1913	18 845	1926	23 415
1904	12 838	1909	18 115	1922	31 801	1927	42 166
1905	13 542	1910	24 011	1923	20 148	1928	42 857

Literatur. Geschichte des Kautschuks. A. SLINGERVOEGT-RAMONDT, Zur Geschichte der Kautschukforschung. Dresden 1907. — WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreiches. W. Engelmann, Leipzig 1928. — E. CHAPEL, Le Caoutchouc. Marchal et Billard, Paris 1892. — B. D. PORRIT, The Early History of the Rubber Industry. London. Rubber Growers Association. — Siehe insbesondere den Beitrag von A. ZIMMERMANN in MEMMLERS „Handbuch der Kautschukwissenschaft", Leipzig 1930. E. A. HAUSER, „Latex". Th. Steinkopff, Dresden 1927.

Vorkommen: WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreiches. Leipzig 1928. — ABDERHALDEN, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden, Abtl. I, Teil 10, 1923. — PH. SCHIDROWITZ, Rubber. London 1911. — JUMELLE, Les plantes à Caoutchouc et à Gutta. 1903. — E. CHAPEL, Le caoutchouc et la guttapercha. Paris 1892. — F. CLOUTH, Gummi, Guttapercha und Balata, ihr Ursprung und Vorkommen, ihre Gewinnung, Verarbeitung und Verwendung. Leipzig 1899 — H. WRIGHT, „Hevea brasiliensis". London 1912. — OBACH, Cantor Lectures on Guttapercha. 1898. — Derselbe, Die Gutta-

[1] Dem Gummikalender 1930 entnommen.
[2] Also ohne Guttapercha, Balata u. s. w.
[3] Einbegriffen: 1. Kautschuk; 2. Guttapercha; 3. Balata; 4. Kautschuk-, Guttapercha- und Balataabfälle sowie abgenutzte Stücke von Waren aus Kautschuk, Guttapercha und Balata; 5. Ölkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe.

percha. Dresden 1901. — F. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen. 1905. — A. ZIMMERMANN, Der Manihot-Kautschuk, seine Kultur, Gewinnung und Präparation. Jena 1913. — T. PETCH, The Physiology and Diseases of Hevea brasiliensis. London 1911. — E. A. HAUSER, Latex. R. HENRIQUES, Der Kautschuk und seine Quellen. Dresden 1899. — R. L. LOCK, Rubber and Rubber Planting. Cambridge 1913. — A. STEINMANN, De Ziekten en Plagen von Hevea brasiliensis in Nederlandsch Indie. Buitenzorg 1925. — MEMMLER, Handbuch der Kautschukwissenschaft.

Latex: H. E. SIMMONS, Rubber Manufacture. London 1922. — E. A. HAUSER, „Latex". — MEMMLER, Handbuch der Kautschukwissenschaft. — H. MOLISCH, Studien über den Milchsaft und Schleimsaft der Pflanzen. Jena 1901.

Gewinnung des Kautschuks. Siehe unter anderem WHITBY, Plantation Rubber and the Testing of Rubber. London 1920. — O. DE VRIES, Estate Rubber. Batavia 1920. — M. K. BAMBER, The Rubber Industry. 1911. — S. MORGAN, The Preparation of Plantation Rubber. London 1913. — MEMMLER, Handbuch der Kautschukwissenschaft.

Latex-Konzentration. „Latex" von E. A. HAUSER, s. auch The Colloid Chemistry of the Rubber Industry von E. A. HAUSER, Oxford University Press 1928. MEMMLERS Handbuch.

Bearbeitung des Kautschuks. BEDFORD und WINKELMANN, Systematic Survey of Rubber Chemistry. 1923. — S. P. SCHOTZ, Synthetic Rubber. E. Benn. London 1926. — F. KIRCHHOF, Fortschritte in der Kautschuk-Technologie. Leipzig 1927. — Encyclopédie du Caoutchouc. Paris, Verlag Rev. Général du Caoutchouc 1929. — PH. SCHIDROWITZ, Rubber. London 1910. — LUFF-SCHMELKES, Chemie des Kautschuks — R DITTMAR, Der Kautschuk 1912. — W. ESCH, Der Gummitechniker. 1910—1912. — K. GOTTLOB, Technologie des Kautschuks. Braunschweig 1925. — A. HEIL und W. ESCH, Handbuch der Gummiwarenfabrikation. Dresden 1906. — CH. HEINZERLING, Fabrikation der Kautschuk- und Guttaperchawaren. Braunschweig 1883. — E. HERBST, Kalender und Jahrbuch für die Gummi-Industrie 1906—1909, fortgesetzt von K. GOTTLOB. Dresden und Berlin. — R. E. LIESEGANG, Kolloidchemische Technologie. Dresden 1928. MEMMLERS „Handbuch".

Latex-Technologie. Siehe das Buch „Latex" sowie die zusammenfassenden Sammelreferate in der Zeitschrift „Kautschuk" vom Jahre 1925 an. H. P. STEVENS, „Latex". London 1928.

Verarbeitung der Guttapercha und Balata. E. OBACH, Die Guttapercha. Dresden 1901. — A. D. LUTTRINGER, La gomme de Balata. Paris 1929. — R. DITMAR, Die Analyse des Kautschuks und der Guttapercha. 1909.

Struktur des Kautschuks. G. L. CLARK, Applied X-Rays. New York 1927. — E A. HAUSER, „Latex". MEMMLER, Handbuch der Kautschukwissenschaft; s. Beiträge von L. HOCK; R. PUMMERER und A. KOCH; E. KINDSCHER. — P. STAMBERGER, The Colloid Chemistry of Rubber Industry. London 1929.

Untersuchung. F. W. HINRICHSEN und K. MEMMLER, Der Kautschuk und seine Prüfung. Leipzig 1910. — Derselbe, Das Materialprüfungswesen. Stuttgart 1924. — POTT, The chemistry of the Rubber Industr. 1912. — H. M. PEARSON, Crude rubber and compounding ingredients. 2 ed. 1909. — REINER, Laboratoriumsvers. f. d. Kautschuk- und Kabelindustrie. Halle 1928. — REGLER und FRANK, Monographien zur Kautschuktechnik. Berlin 1913. — HARRIES, Unters. üb. natürl. u. künstl. Kautschukarten. Berlin 1919. — SELIGMANN, Le caoutchouc et la guttapercha. Paris 1896. — C. O. WEBER, The chemistry of Ind. Rubber. London 1902. — L. WEBER, The chemistry of Rubber manufacture. 1926. — Untersuchungen des Niederlandischen staatlichen Kautschukprüfungsamtes. — CASPARI, India Rubber Laborat. Practice. London 1914. MEMMLERS „Handbuch". — Als monatlich erscheinendes fortlaufendes Literatur- und Patentnachschlagewerk sei auf die „Summary of Current Literature" verwiesen, welche von der „Research Association of the British Rubber Manufacturers" (Croydon) herausgegeben wird.

Zeitschriften. Agricultural Bulletin of the Federated Malay States, Kuala Lumpur. — Archief voor de Rubbercultur in de Nederlandsch-Indie (Buitenzorg, Java). — Bergcultures (Buitenzorg, Java). — Bulletin of the Department of Agriculture, Ceylon. — Bulletin de l'Association de Caoutchouc, Paris. — Bulletin of the Rubber Growers Association, London. — Communications of the Central Rubber Station, Buitenzorg, Java. — Communications of the Experimental Station, Malang. — Gummi-Zeitung, Berlin. — India Rubber Journal, London. — India Rubber and Tyre Review, Akron. — India Rubber World, New York. — Kautschuk, Berlin. — *Kolloid-Ztschr.*, Dresden. — *Kolloidchem. Beih*, Dresden. — *Kunststoffe*, München. — Le Caoutchouc et la Guttapercha, Paris. — Malayan Agricultural Journal, Kuala Lumpur, F. M. S. — Revue Générale du Caoutchouc, Paris. — Rubber Age, London. — Rubber Age, New York. — Transaction of the Institution of the Rubber Industry, London. — Tropenpflanzer, Berlin. — Rubber Technology, New York. — Déchets et Régénérés, Paris. — Summary of Current Literature of the Research Association of British Rubber Manufacturers, Croydon. *E. A. Hauser.*

Regenerieren von Kautschuk. Kautschuk-Regenerat ist ein aus Altkautschuk, d. h. aus abgenutzten weich vulkanisierten Kautschukwaren hergestelltes Erzeugnis, das sich von den als Ausgangsmaterial benutzten Abfällen durch größere Bildsamkeit und meist auch durch einen größeren Kautschukgehalt unterscheidet.

Schon von GOODYEAR, dem Entdecker der Heißvulkanisation, stammt das erste *E. P.*, das den Zweck verfolgte, die in gebrauchsunfähig gewordenen Kautschukwaren aufgespeicherte Kautschukmasse in einen für die Wiederverarbeitung zu Kautschukwaren geeigneten Zustand zu versetzen. Seit dieser Zeit haben sich Fachleute in großer Zahl mit dieser Aufgabe beschäftigt, und der Sonderzweig der Kautschukregeneration ist in Wirklichkeit ebenso alt wie die Kautschukindustrie selbst.

Die Gründe, aus denen die in unbrauchbar gewordenen Kautschukwaren enthaltene Kautschukmasse nicht ohne weiteres für die Herstellung neuer Kautschukerzeugnisse verwendet werden kann, sind zweierlei Art. Der eine Grund beruht auf den Veränderungen, welche der Kautschuk bei der sog. Vulkanisation, d. h. bei der Einwirkung von heißem Schwefel oder von kaltem Chlorschwefel, erleidet. Die Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks weichen in einer Weise von denen des Rohkautschuks ab, daß die beim Rohkautschuk üblichen Verarbeitungsarten beim vulkanisierten Kautschuk nicht ohne weiteres anwendbar sind. Nur in ganz vereinzelten, praktisch nicht in Betracht kommenden Fällen bestehen Kautschukwaren aus reinem, vulkanisiertem Kautschuk. Meist wird aus Rohkautschuk, Schwefel und Zusatzstoffen organischer sowie mineralischer Art eine teigförmige Masse, die sog. Kautschukmischung, hergestellt, aus der in mannigfacher Weise, meist unter Zuhilfenahme von Gewebestoffen, die verschiedenartigen Kautschukwaren erst roh geformt werden. Nach der durch Erhitzen bewirkten Vulkanisation bilden sie dann die fertigen Kautschukwaren (s. Bd. **VI**, 503). Um aus Rohkautschuk, Schwefel, organischen Füllmitteln und Mineralstoffen eine „Mischung“ herzustellen, genügt es, den Rohkautschuk eine Zeit lang auf kalten Walzen zu behandeln. Dabei wird er bildsam und fur organische und mineralische Füllstoffe aufnahmefähig. Im Gegensatz zum Rohkautschuk zerfällt vulkanisierter Kautschuk bei gleicher Behandlungsweise zu einem krümeligen, je nach dem Vulkanisationsgrade mehr oder weniger trockenen Pulver, das in beschränktem Umfange als Beimengung von Rohkautschukmischungen dienen, aber nicht, wie Rohkautschuk, die Grundlage für einen Kautschukteig bilden kann

Die erste und Hauptaufgabe bei der Regeneration des Kautschuks besteht demnach darin, den vulkanisierten Kautschuk wieder formbar zu machen, ihn, wie der technische Ausdruck lautet, zu „plastizieren“. Die Technik der Kautschukregeneration stellt aber noch die Aufgabe, die in den Kautschukwaren enthaltenen Beimengungen organischer und mineralischer Art abzutrennen, um auf diese Weise zu einer kautschukreicheren Regeneratmasse zu gelangen, als der Zusammensetzung der ursprünglichen Kautschukmischung entspricht. Bei Kautschukaltstoffen, deren Masse nur aus vulkanisierter Kautschukmischung besteht, wie beispielsweise bei Automobil- und Fahrradluftschläuchen, Vollreifen, Spielbällen, Gasschläuchen und ähnlichen Erzeugnissen, begnügt man sich in der Regel damit, sie zu grobem, krümeligem Pulver zu zermahlen und dieses Pulver in eine plastische, wieder formbare Masse überzuführen. Dagegen wird meist darauf verzichtet, solche „Vollgummiabfälle“ weiter in die ursprünglichen Bestandteile der Mischung zu zerlegen.

Nur ein kleiner Teil des verarbeiteten Rohkautschuks wird für die Herstellung von Erzeugnissen der genannten Art verbraucht. Die Hauptmenge dient zur Erzeugung von Kautschukwaren, die, wie beispielsweise Automobil- und Fahrraddecken, Gummischuhe, gummierte Stoffe der verschiedensten Art, Brauerei- und Gartenschläuche und viele ähnliche Kautschukwaren, nur zum Teil aus Kautschukmasse bestehen, außerdem aber Gewebe enthalten, oft in Mengen, deren Gewicht das der Kautschukmischung erreicht, wenn nicht übersteigt. Diese Tatsache ist, nächst den durch die Vulkanisation bewirkten Veränderungen der Kautschukmasse, die Ursache, daß Kautschukerzeugnisse, die ihrem eigentlichen Verwendungszweck nicht mehr dienen können, sich nicht unmittelbar zu neuen Kautschukwaren verarbeiten lassen. Enthalten Kautschukaltstoffe neben der Kautschukmasse noch Gewebe, so müssen diese beiden Bestandteile, von vereinzelten Fällen abgesehen, unbedingt voneinander getrennt werden, wenn ein für die Herstellung neuer Kautschukwaren wieder verwertbares Erzeugnis, das Kautschukregenerat, gewonnen werden soll. Auf einfache mechanische Weise läßt sich diese Trennung nicht bewirken, weil bei der Vulkanisation die Kautschukmasse sich sehr innig mit dem Gewebe vereinigt, aber auch deshalb, weil für die Herstellung der in Betracht kommenden Erzeugnisse

von vornherein mit Kautschuklösung getränkte und darum vom Kautschuk völlig durchdrungene Gewebe verwendet werden. Die sachgemäße Trennung von Kautschukmasse und Gewebe ist eine der schwierigsten Aufgaben der Regeneration.

I. Beziehungen zwischen Vulkanisation und Regeneration. Im vorstehenden wurde dargelegt, daß die bei der sog. Vulkanisation eintretenden Veränderungen der Kautschukmasse als Hauptgrund dafür anzusehen sind, daß unbrauchbar gewordene, gewebefreie Kautschukwaren nicht unmittelbar zu neuen Kautschukerzeugnissen verarbeitet werden können. Diese Veränderungen werden veranlaßt durch die Aufnahme von Schwefel oder Chlorschwefel bei der Vulkanisation. Es liegt deshalb die Annahme nahe, daß nach dem Wiederausscheiden des Schwefels aus dem vulkanisierten Kautschuk die Kautschuksubstanz in chemischer und physikalischer Beziehung die Eigenschaften des Rohkautschuks zurückgewinnen müsse, und daß deshalb die Beseitigung des von der Kautschuksubstanz bei der Vulkanisation aufgenommenen Schwefels als erste Aufgabe der Regeneration erstrebt werden müsse.

Tatsächlich sind, vorwiegend durch die Patentliteratur, Hunderte von Verfahren bekannt geworden, die, von diesem Gedankengang ausgehend, den Zweck verfolgen, durch Einwirkung schwefelentziehender Mittel Kautschuk in der Urform oder in einer dieser entsprechenden Beschaffenheit aus den Kautschukaltstoffen wiederzugewinnen. Wohl kaum ein chemischer Stoff, der sich mit Schwefel zu vereinigen vermag, ist unversucht gelassen worden. Trotzdem hat kein derartiges Verfahren praktische Bedeutung gewonnen. In allen Fällen, wo eine Entschwefelung des vulkanisierten Kautschuks als erreicht bezeichnet worden ist, hat sich diese Behauptung bei eingehender Nachprüfung als unzutreffend erwiesen. Durch schwefelaufnehmende Mittel kann nur der in freier Form vorhandene oder der an Zusatzstoffe gebundene Schwefel aus den vulkanisierten Kautschukabfällen entfernt werden. Der an Kautschuk gebundene Vulkanisationsschwefel bleibt bei der Einwirkung schwefelentziehender Mittel entweder völlig unverändert, oder gleichzeitig mit seiner Abspaltung tritt ein völliger Zerfall der Kautschukmasse ein. Hieraus muß auf eine sehr innige Bindung zwischen Kautschukkohlenwasserstoff und Schwefel geschlossen werden. Die bei der Vulkanisation eintretende Additionsreaktion scheint nicht umkehrbar zu sein.

Betreffs der Theorie der Kautschukvulkanisation sei nur erwähnt, daß im vulkanisierten Kautschuk das Vorhandensein einer Reihe von Additionsprodukten aus Kautschukkohlenwasserstoff und Schwefel angenommen werden muß, deren Schwefelgehalt zwischen etwa 1 und 32%, dem Schwefelgehalt der gesättigten Verbindung $C_{10}H_{16}S_2$, schwankt. In den technischen Kautschukerzeugnissen sind diese Kautschuk-Schwefel-Verbindungen, abgesehen von den Beimengungen organischer und anorganischer Art, nicht rein enthalten. Man muß vielmehr annehmen, daß die Kautschuk-Schwefel-Verbindungen sich mit schwefelfreien Kautschukmolekülen zu Molekülkomplexen von sehr beträchtlicher Größe, aber loserem Gefüge als bei den eigentlichen Kautschuk-Schwefel-Verbindungen vereinigen. Diese Vorstellung macht die Tatsache erklärlich, daß bei der Vulkanisation des Kautschuks keine sprunghafte, sondern eine allmähliche Steigerung im Gehalt an gebundenem Schwefel eintritt und daß dem Umfang der Schwefelaufnahme entsprechend die physikalischen Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks sich ändern. Sie erklärt ferner die Tatsache, daß trotz der Unmöglichkeit, aus vulkanisiertem Kautschuk den gebundenen Schwefel zu entfernen, die physikalischen Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks in der Weise geändert werden können, daß der unbildsame vulkanisierte Kautschuk wieder bildsam wird. Dies trifft aber nur für solche Kautschukerzeugnisse zu, die schwefelarme Kautschuk-Schwefel-Verbindungen enthalten, d. h. für den sog. „Weichkautschuk".

Die an gebundenem Schwefel reichen Kautschukerzeugnisse, der sog. „Hartkautschuk", kann nicht wieder bildsam gemacht werden. Dies ist aber auch nicht erforderlich, weil Hartkautschuk zu einem sehr feinen Pulver zermahlen und als solches frischen Hartkautschukmischungen zugesetzt werden kann. Mit diesen vereinigt er sich bei der Vulkanisation zu einer völlig gleichmäßigen Hartkautschukmasse.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß 1. für die Technik der eigentlichen Kautschukregeneration nur Weichkautschukabfälle, also schwach vulkanisierte Kautschukerzeugnisse in Betracht kommen und daß 2. alle auf die Entfernung des Vulkanisationsschwefels abzielenden Regenerationsverfahren bedeutungslos sind.

II. Verfahren. Für die Technik der Kautschukregeneration kommen nur die Weichkautschukaltstoffe in Betracht, die nach Art und Beschaffenheit außerordentlich verschieden sind. Man braucht nur einen Operationshandschuh mit dem Vollreifen eines Lastautomobils oder 2 gewebehaltige Kautschukerzeugnisse, wie die gummierte Seidenhülle eines Luftschiffs und einen Feuerwehrschlauch, miteinander zu vergleichen, um ohne weiteres einzusehen, daß so verschiedenartige Erzeugnisse nicht in der gleichen Weise auf Kautschukregenerat verarbeitet werden können. Für eine sachgemäße Aufarbeitung der Kautschukabfälle ist immer erstes Erfordernis,

das anzuwendende Verfahren der Eigenart des Ausgangsmaterials und dem Verwendungszweck des zu gewinnenden Regenerats anzupassen.

Die technisch angewendeten Regenerationsverfahren können eingeteilt werden in:

1. Reine Plastizierungsverfahren und
2. Verfahren, die neben der Plastizierung eine Beseitigung vorhandener Gewebestoffe bezwecken. Die letzteren können weiter unterteilt werden in: *a)* Verfahren, bei denen Plastizierung und Beseitigung der Gewebestoffe durch den gleichen Arbeitsvorgang bewirkt wird, und *b)* Verfahren, bei denen die Beseitigung der Gewebestoffe und die Plastizierung getrennte Arbeitsvorgänge bilden.

1. Reine Plastizierungsverfahren. Die bei allen Regenerationsverfahren herbeizuführende Plastizierung der vulkanisierten Kautschuksubstanz ist ausschließlich eine Wirkung der Wärme. Die reinen Plastizierungsverfahren bestehen deshalb grundsätzlich nur darin, zerkleinerte, von vornherein gewebefreie oder von den Geweben befreite Kautschukabfälle in geeigneter Weise zu erhitzen. Erweichungsmittel, wie fette Öle, Mineralöle, Paraffin und zahlreiche andere hochsiedende, auf Kautschuk lösend wirkende Stoffe, erleichtern den Plastizierungsvorgang und werden häufig als Zusatzstoffe verwendet. Sie beeinträchtigen aber die Güte des Erzeugnisses, wenn die Zusatzmenge sich nicht in engen Grenzen hält. Auch die bei Behandlung auf Knetwalzen auftretende Reibungswärme genügt, um das anfangs grobpulverige Kautschukmaterial erst in ein locker zusammenhaltendes Kautschukfell und bei genügend langer Dauer der Behandlung schließlich in eine gut plastische Masse überzuführen. Die ältesten, von den Pionieren der Kautschukindustrie angegebenen Regenerierungsverfahren sind derartige Plastizierungsverfahren. So ließ sich bereits der Gründer der Kautschukindustrie, GOODYEAR, im Jahre 1855 ein *E. P.* erteilen, darauf beruhend, daß zerkleinerte Kautschukabfälle unter Zusatz von Rohkautschuk auf erhitzten Walzen bis zur Erzielung einer gut plastischen Masse bearbeitet werden.

Für die eigentliche Regeneriertechnik, als Sonderindustriezweig betrachtet, sind die reinen Plastizierungsverfahren ohne Bedeutung, einmal weil ihre Durchführung nur die in den Kautschukwarenfabriken auch für andere Zwecke vorhandenen Einrichtungen erfordert, hauptsächlich aber, weil nur ein verhältnismäßig kleiner Teil der Gesamtmenge des verarbeiteten Kautschuks Altstoffe dieser Art (Vollgummi) liefert. Gewebefreie Kautschukabfälle kehren durch Vermittlung des Handels aus dem Gebrauch nicht in so großen Mengen in die Technik zurück, daß sich auf deren Verarbeitung ein besonderer Industriezweig aufbauen ließe.

2. Verfahren, welche neben der Plastizierung eine Beseitigung der vorhandenen Gewebe bezwecken. Die Altstoffe, die in ausreichenden Mengen anfallen, um die Herstellung von Kautschukregeneraten im Großbetrieb zu ermöglichen, sind fast ausschließlich Erzeugnisse, die neben Kautschukmasse auch Gewebe enthalten. Zuerst waren es alte Gummischuhe, deren Verarbeitung schon vor Jahrzehnten in den Vereinigten Staaten von Amerika zur Entwicklung einer blühenden Regenerierindustrie geführt hat. Gegenwärtig sind alte Gummischuhe als Ausgangsstoff für die Herstellung von Kautschukregeneraten nur noch von nebensächlicher Bedeutung, obgleich auch bei diesen die verarbeitete Menge sich vervielfacht hat. Entsprechend den Tatsachen, daß im Verlauf der letztvergangenen zwei Jahrzehnte der Kautschukweltverbrauch sich mehr als verzehnfacht hat, und daß etwa drei Viertel des gesamten verarbeiteten Kautschuks bei der Herstellung von Automobilreifen und den dazugehörigen Luftschläuchen Verwendung finden, sind auch die abgefahrenen Kraftwagenbereifungen zum hauptsächlichsten Ausgangsstoff für Kautschukregenerate geworden. Bei den Automobilreifen, dem gewichtigsten Teil der Kraftwagenbereifung, handelt es sich aber um Kautschukerzeugnisse, die neben Kautschukmasse dem Gewicht nach fast ebensoviel Gewebe enthalten.

Es ist nicht ohne weiteres einzusehen, warum die Trennung von Kautschukmasse und Gewebe besondere Schwierigkeit bereitet. Tatsächlich ist eine vollkommene Trennung auf mechanischem Wege überhaupt nicht möglich. Dies beruht darauf, daß für die Herstellung gewebehaltiger Kautschukerzeugnisse in der Regel mit Kautschuklösung getränkte Gewebe verwendet werden und daß bei der Vulkanisation eine sehr innige Verbindung zwischen Kautschukmasse und Gewebe eintritt. Trotzdem sind auch sog. „mechanische“ Trennungsverfahren vielfach angegeben und (besonders während der Kriegszeit) in gewissem Umfange auch praktisch angewendet worden. Sie bestehen grundsätzlich darin, daß man die Abfälle fein zerkleinert und dann die Gummistückchen von den Gewebefasern durch

Luftsichtung trennt. Solche mechanische Trennungsverfahren sind unwirtschaftlich; denn das abgesonderte Kautschukmaterial muß, um wieder verwendbar zu sein, wie andere gewebefreie Kautschukabfälle einem Plastizierungsverfahren unterworfen werden. Bei den abgeblasenen Faserrückständen aber verbleibt ein wesentlicher Anteil der Kautschukmasse, die im Ausgangsstoff enthalten war, im besonderen der von der Imprägnierung stammende Kautschuk, der meist am reinsten und schwach vulkanisiert und darum auch am wertvollsten ist. Es bedeutet eine beträchtliche Ersparnis an Arbeit, Zeit und vor allem an Kosten, wenn statt der mechanisch abgeschiedenen Geweberückstände von vornherein die Gesamtmenge des Ausgangsmaterials in der Weise verarbeitet wird, daß die Abscheidung der Gewebe und die Plastizierung gleichzeitig durch denselben Arbeitsvorgang bewirkt werden.

Die hierfür angewendeten, technisch bedeutungsvollen Verfahren zerfallen wiederum in 2 Gruppen:

α) Verfahren, bei denen der fast ausschließlich aus Baumwolle bestehende Gewebeanteil in wasserlösliche Abkömmlinge der Cellulose übergeführt wird, während die Kautschukmasse ungelöst zurückbleibt, und

β) Verfahren, bei denen umgekehrt die Kautschukmasse in Lösung gebracht wird, während die ungelöst gebliebenen Stoffreste von der Lösung mechanisch getrennt werden. Als Lösungsmittel werden hierbei vorwiegend Benzol und dessen Homologen benutzt. Aus der von Geweberückständen befreiten Lösung wird dann durch Entfernung des Lösungsmittels die gelöst gewesene Kautschukmasse wieder abgeschieden.

Gruppe α. Zu dieser Gruppe gehören die Verfahren, die zuerst technische Bedeutung gewonnen haben und besonders in den Vereinigten Staaten von Amerika zur Erzeugung beträchtlicher Mengen Kautschukregenerat gedient haben. Sie beruhen auf der Einwirkung mäßig *konz.* Mineralsäuren. Bei dem bekanntesten dieser Verfahren, dem von MITCHELL angegebenen, werden die zerkleinerten stoffhaltigen Kautschukabfälle mit 60—70%iger Schwefelsäure in Druckgefäßen erhitzt, bis die Baumwollstoffe völlig in Hydrocellulose übergeführt und in Lösung gegangen sind. Die zurückbleibende Kautschukmasse wird mit verdünnter Alkalilösung neutralisiert und gut ausgewaschen, durch längeres Erhitzen mit gespanntem Wasserdampf plastiziert und ergibt, nachdem sie getrocknet und auf Mischwalzwerken in Plattenform übergeführt worden ist, das fertige Regenerat.

Auch die Säureverfahren ermöglichen bei Verwendung geeigneter Ausgangsmaterialien, insbesondere von Gummischuhen, die Gewinnung guter Kautschukregenerate. Ein Nachteil gegenüber den später zu beschreibenden Verfahren besteht darin, daß die geringsten, in der Kautschukmasse verbleibenden Säurereste schnell eine weitgehende Zersetzung der Kautschukmasse herbeiführen. Der Säurebehandlung muß deshalb ein sehr sorgfältiges Auswaschen und Nachbehandeln folgen. Eine weitere Schwäche dieser Verfahren besteht darin, daß die Kautschukmasse von mineralischen Beschwerungsmitteln nicht nur nicht befreit, sondern daß deren Gewichtsmenge sogar erhöht wird. Beispielsweise wird Kreide, der für Kautschukmischungen am meisten benutzte mineralische Füllstoff, in Sulfat übergeführt. Andere mineralische Füllstoffe, beispielsweise Zinkweiß, werden in wasserlösliche Sulfate übergeführt. Diese chemischen Veränderungen der mineralischen Füllstoffe besitzen aber keine ausschlaggebende Bedeutung.

Einen sehr erheblichen Einfluß auf die Entwicklung der Regenerierindustrie hat das im Jahre 1899 von dem Amerikaner MARKS angegebene Alkaliverfahren ausgeübt. MARKS bewirkt in einem Arbeitsvorgang die Hydrolysierung der Baumwollgewebe und die Plastizierung der Kautschukmasse dadurch, daß er die zerkleinerten, gewebehaltigen Abfälle mit etwa 10%iger Alkalilauge in Druckgefäßen erhitzt. Die zurückbleibende Kautschukmasse wird von der Hydrocelluloselösung getrennt und bildet, nachdem sie ausgewaschen und auf Walzen zu Platten ausgezogen worden

ist, das fertige Kautschukregenerat. Während geringe Spuren von Mineralsäuren und wasserlöslichen Salzen, die in der Kautschukmasse zurückbleiben, schnell fortschreitende Zersetzungen einleiten, d. h. die sog. Alterungserscheinungen begünstigen, ist die Wirkung kleiner Mengen von Alkali eher eine erhaltende. Gründliches Auswaschen der Regeneratmasse ist deshalb bei Anwendung eines Alkaliverfahrens nicht von so ausschlaggebender Bedeutung für die Haltbarkeit des gewonnenen Regenerats wie bei den Säureverfahren. Schon dieser Umstand bedingt einen wesentlichen Vorteil der Alkaliverfahren; denn ein in Wirklichkeit erschöpfendes Auswaschen der von chemischen Reagenzien durchtränkten Regeneratmasse stellt bei der kolloidalen Art des Kautschuks eine nur schwer durchführbare Aufgabe dar.

Ein weiterer Vorteil der Alkaliverfahren gegenüber den Säureverfahren besteht darin, daß fette Öle und deren Abkömmlinge (Faktis) verseift und beim Auswaschen aus der Masse entfernt werden. Das gewonnene Regenerat wird deshalb in bezug auf Kautschuk, wenn in der Regel auch nicht wesentlich, angereichert. Auch auf die Haltbarkeit des gewonnenen Regenerats ist die Abwesenheit von verseifbaren organischen Füllstoffen nicht ohne Einfluß. Die im Ausgangsmaterial enthalten gewesenen Mineralstoffe finden sich bei Anwendung eines Alkaliverfahrens unverändert im Regenerat. Auch dies ist im Vergleich mit den Säureverfahren als ein Vorteil der Alkaliverfahren zu betrachten.

Wie bei den Säureverfahren sind auch bei den Alkaliverfahren zahlreiche, in Einzelheiten voneinander abweichende Ausführungsweisen angegeben worden. Auch wurde vorgeschlagen, Säure- und Alkalibehandlung in der Weise miteinander zu vereinigen, daß einer Vorbehandlung mit Säure eine eingehendere Behandlung mit Alkali folgt. Da solche mit der Bezeichnung Säure-Alkali-Verfahren belegten Arbeitsweisen technisch nicht nur keinerlei Vorzüge besitzen, sondern im Gegenteil nur umständlicher und darum unwirtschaftlicher sind als die reinen Alkaliverfahren, und da sie auch grundsätzlich nichts Neues bieten, so bedürfen sie keiner weiteren Erörterung. Die Alkaliverfahren sind für die Massenherstellung von Kautschukregeneraten ausschlaggebend geworden und haben die früher vorwiegend angewandten Säureverfahren praktisch vollkommen verdrängt.

Gruppe β. Lösungsverfahren. Dem chemisch gebildeten Techniker, der unbefangen an die Lösung der Frage einer Wiedergewinnung des in unbrauchbar gewordenen Kautschukwaren aufgespeicherten Kautschuks herantritt, liegt der Gedanke nahe, die Trennung der Kautschuksubstanz von den Begleitstoffen durch Anwendung kautschuklösender Stoffe zu erzielen. Alle hierfür in Betracht kommenden Flüssigkeiten, meist Kohlenwasserstoffe, Benzolhomologe und deren Chlorderivate, wirken weder auf Faserstoffe noch auf Mineralstoffe ein, so daß bei der Trennung neben der Kautschukmasse auch die im Ausgangsstoff enthaltenen Gewebe in chemisch unveränderter und wieder verwertbarer Form zurückbleiben. Bei Anwendung eines Lösungsverfahrens muß deshalb eine sehr weitgehende Trennung aller Bestandteile des Ausgangsmaterials und der bei dessen Herstellung ursprünglich benutzten Kautschukmischung bewirkt werden können.

Verfolgt man die Patentliteratur, so findet man, daß die Versuche, diesen Weg für die Verwertung der Kautschukabfälle nutzbar zu machen, gleichfalls bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts, also bis an die Anfänge der Kautschukindustrie, zurückreichen. Trotzdem haben Lösungsverfahren erst verhältnismäßig spät technische Bedeutung erlangt. Die Ursachen dafür, daß Arbeitsweisen, die auf dem entgegengesetzten Grundsatz, auf der Beseitigung der Gewebestoffe durch Überführung in wasserlösliche Abkömmlinge der Cellulose, beruhen, weit früher wirtschaftliche Bedeutung erlangt haben, sind die folgenden.

Bei der Vulkanisation ändert sich, gleichlaufend mit den Veränderungen der physikalischen Eigenschaften der Kautschuksubstanz, auch deren Verhalten gegen Lösungsmittel, u. zw. in der Weise, daß der vulkanisierte Kautschuk von den gleichen Flüssigkeiten umso schwerer aufgenommen wird, je höher sein Vulkanisationsgrad ist. Dies hat zur Folge, daß Lösungsmittel, die den Rohkautschuk schon bei gewöhnlicher Temperatur aufnehmen, auch auf schwach vulkanisierten Kautschuk, wie ihn die für die Regeneration in Betracht kommenden Weichkautschukerzeugnisse ent-

halten, längere Zeit bei Temperaturen oberhalb 100° einwirken müssen, wenn technisch verarbeitbare Lösungen erzielt werden sollen.

Bei der Erörterung der reinen Plastizierungsverfahren ist oben gesagt worden, daß die Plastizierung ausschließlich eine Wärmewirkung sei und daß man ihre Ursachen im Zerfall größerer Molekülkomplexe in kleinere zu suchen habe. Es ist leicht einzusehen, daß ein solcher Zerfall am leichtesten erfolgt, wenn gelöster vulkanisierter Kautschuk der Einwirkung höherer Temperatur ausgesetzt ist. Darum hat es auch nichts Überraschendes, daß bei Anwendung eines Lösungsverfahrens es sehr erhebliche Schwierigkeiten bereitet, gerade in bezug auf Höhe und Dauer der Wärmewirkung die richtigen, für jede Art von Ausgangsmaterial naturgemäß schwankenden Versuchsbedingungen zu wählen. Einerseits soll durch die Einwirkung der Wärme eine Erweichung der unplastischen vulkanisierten Kautschuksubstanz herbeigeführt werden, andererseits darf aber diese Erweichung keinen solchen Umfang annehmen, daß nach dem Abscheiden des Lösungsmittels der gelöst gewesene vulkanisierte Kautschuk als schmierige, für die meisten Verwendungszwecke nicht mehr geeignete Masse zurückbleibt. Diese in der Depolymerisation der Kautschuksubstanz begründete Schwierigkeit der Lösungsverfahren ist aber nicht unüberwindlich. Ihr kann nicht nur durch richtige Wahl der Versuchsbedingungen, sondern auch durch die Anwendung auf Kautschuk polymerisierend wirkender Mittel begegnet werden. Die Zeiten liegen nicht fern, wo der bei weitem größte Teil der Kautschukfachleute den Standpunkt vertrat, daß mit Hilfe von Lösungsverfahren technisch verwendbare, gut „nervige" Regenerate überhaupt nicht gewonnen werden können. Die Tatsachen haben aber bewiesen, daß auch aus Lösungen ausgeschiedene Kautschukmassen gleich wertvolle physikalische Eigenschaften besitzen können, wie die in bezug auf „Nervigkeit" an erster Stelle stehenden Alkaliregenerate. Es sei in dieser Hinsicht daran erinnert, daß der Pflanzensaft die ursprüngliche Kautschuksubstanz gleichfalls in einem Zustande enthält, der dem des gelösten Kautschuks vergleichbar ist, und daß auch die unvulkanisierte Kautschuksubstanz im Rohkautschuk erst durch die nach oder während der Koagulation angewendeten Behandlungsweisen die physikalischen Eigenschaften annimmt, die als „Nervigkeit" des Rohkautschuks seinen technischen Wert bestimmen.

Den Schwierigkeiten der Lösungsverfahren stehen aber wesentliche Vorteile gegenüber, in erster Linie der Umstand, daß sie die Wiedergewinnung der Gewebestoffe ermöglichen, die bei dem bedeutungsvollsten Ausgangsstoff, den abgefahrenen Automobildecken, fast die halbe Gewichtsmenge der Altstoffe ausmachen.

Auch bei den Lösungsverfahren sind die Arbeitsvorgänge verhältnismäßig einfach. Die gewebehaltigen Abfälle werden grob zerkleinert und mit der mehrfachen Menge Lösungsmittel (Benzol und Homologe) längere Zeit unter Druck erhitzt. Die entstandene Lösung wird von den ungelöst gebliebenen Stoffresten getrennt und durch Absetzenlassen oder Zentrifugieren von den Mineralstoffen befreit. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, die als Rückstand erhaltene Kautschukmasse wird getrocknet und bildet, auf Knetwalzen zu Platten geformt, das fertige Regenerat.

Die aus vulkanisierten Kautschukabfällen gewonnenen Lösungen können auch unmittelbar in entsprechender Weise verarbeitet werden wie Rohkautschuklösungen. Sogar zur Herstellung von Kautschukwaren nach dem Tauchverfahren sind während der Kriegszeit aus hochwertigen vulkanisierten Kautschukabfällen gewonnene Lösungen mit Erfolg benutzt worden. In gewöhnlichen Zeiten kommt diese Verwendungsart nicht in Betracht, weil bei so hergestellten Kautschukwaren der Geldwert des verarbeiteten Kautschuks gegenüber den an die Haltbarkeit und Güte des Erzeugnisses zu stellenden Ansprüchen völlig zurücktritt. Für Operationshandschuhe, Sauger und ähnliche Erzeugnisse, die aus Kautschuklösungen nach dem Tauchverfahren hergestellt werden können, ist der beste Rohkautschuk, der erhältlich ist, gerade gut genug.

III. Bewertung. Bei der Bewertung der Kautschukregenerate wird meist von vornherein ein grundlegender Irrtum begangen. Dieser Irrtum hat es verschuldet, daß die technische und wirtschaftliche Bedeutung der Kautschukregenerate jahrzehntelang, insbesondere in Deutschland, weit unterschätzt worden ist. Er besteht darin, daß Rohkautschuk als Vergleichsmittel für die Bewertung der Regenerate herangezogen wird. Es ist zwar zutreffend, daß allein die Kautschuksubstanz der den technischen und wirtschaftlichen Wert bestimmende Bestandteil der Regenerate ist, und es ist ferner zutreffend, daß bei guten und sachgemäß hergestellten Regeneraten diese Kautschuksubstanz an Haltbarkeit und Güte dem Rohkautschuk keineswegs nachsteht. Es muß aber in Betracht gezogen werden, daß bei einem guten, fur die Verarbeitung vorbereiteten Rohkautschuk der Kautschukgehalt 90–95% der Masse ausmacht, während die besten Regenerate selten mehr als 80%, die guten, für die Technik hauptsächlich in Betracht kommenden Mittelsorten 50–60% und geringwertige Regenerate gar nur 20–30% Kautschuksubstanz enthalten. Wenn nun, wie es häufig geschieht, zum Zweck der Prüfung des Regenerats Vergleichsmischungen hergestellt werden, die im gleichen Gewichtsverhältnis Rohkautschuk enthalten wie die zu prüfenden Mischungen Regenerat, so muß selbstverständlich allein aus diesem Grunde der Vergleich zuungunsten des Regenerats ausfallen. Man muß sich deshalb stets vor Augen halten, daß ein Regenerat nicht Rohkautschuk, sondern eine Kautschukmischung darstellt, und daß deshalb bei der Herstellung von Kautschukwaren neben der Kautschuksubstanz als solcher auch die Nebenstoffe entsprechend berücksichtigt werden müssen, die als organische und anorganische Füllstoffe der ursprünglichen Kautschukmischungen aus den Altstoffen in die Regenerate übergehen.

Ferner wird häufig außer acht gelassen, daß die Kautschuksubstanz im Rohkautschuk und im Regenerat insofern voneinander abweichen, als die Kautschuksubstanz des Regenerats bereits vulkanisiert ist. Es ist leicht einzusehen, daß diesem Umstande bei der Weiterverarbeitung regenerathaltiger Kautschukmischungen Rechnung getragen werden muß. Geschieht dies, so können unter Verwendung von Regenerat und Rohkautschuk in vielen Fällen technische Wirkungen erzielt werden, die bei Verwendung reiner Rohkautschukmischungen nicht herbeigeführt werden können. Dies gilt im besonderen für das den Hauptverbrauch an Kautschuk veranlassende Erzeugnis, den Automobilreifen.

IV. Prüfung. Wie sich aus den vorstehenden Ausführungen ergibt, darf man sich bei der Prüfung eines Regenerats nicht, wie es häufig geschieht, darauf beschränken, die mechanischen und physikalischen Eigenschaften einer vulkanisierten Probe zu ermitteln. Gerade um die Ergebnisse einer solchen Prüfung in der richtigen Weise würdigen zu können, ist es erforderlich, den Kautschukgehalt des zu prüfenden Regenerats festzustellen und diesen bei der Herstellung der Probestücke für die mechanisch-physikalischen Prüfungen zugrunde zu legen.

Die chemische Prüfung der Regenerate bietet in keiner Weise etwas Besonderes. Die für vulkanisierten Kautschuk üblichen Untersuchungsmethoden, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, sind ohne weiteres auch bei den Regeneraten anwendbar.

Betreffs der üblichen Zusammensetzung der Regenerate sei darauf hingewiesen, daß man sie etwa in die folgenden Klassen einteilen hönnte:

	Hochwertige Regenerate	Regenerate mittlerer Beschaffenheit	Geringwertige Regenerate
Kautschukgehalt	70–85%	60–70%	30–40%
Organische Beimengungen	10–20%	10–20%	20–30%
Mineralische Beimengungen	5–20%	20–40%	40–60%

Der Vulkanisationskoeffizient, das ist die Zahl, welche angibt, wie viel Schwefel an 100 Tl. der vorhandenen Kautschuksubstanz chemisch gebunden ist, soll möglichst niedrig sein. Je niedriger er ist, umso mehr nähert sich das Regenerat in seiner ganzen Art dem Rohkautschuk. Bei keinem Regenerat pflegt er den Wert 4–5 zu übersteigen. Von besonderer Bedeutung ist die mechanische Prüfung. Diese wird in der folgenden Weise ausgeführt. Das Regenerat wird mit 5% Schwefel vermischt und durch ½stündiges Erhitzen auf 130–140° vulkanisiert. Die Vulkanisation geschieht entweder unter der Plattenpresse oder in besonderen Formen, je nachdem für die Prüfung aus der Platte gestanzte Ringproben oder Stabproben benutzt werden. Am Vulkanisat werden prozentuale Dehnung und die Zugfestigkeit beim Bruch bestimmt. In Deutschland benutzt man hierzu meist den SCHOPPERschen Kautschukprüfer, im Ausland, im besonderen in Amerika, den SMITHschen Kautschukprüfer. Für den SCHOPPERschen Apparat werden in der Regel aus der Platte gestanzte Ringproben, für den SMITHschen in der Form hergestellte Stabproben benutzt. Die prozentuale Dehnung beim Bruch pflegt zwischen 200 und 500%, die Zugfestigkeit zwischen 30 und 70 kg/cm^2 zu liegen. Bei Verwendung von Stabproben liegen die erhaltenen Werte um 10–20% höher als bei den Ringproben.

V. Volkswirtschaftliche Bedeutung. Von der wirtschaftlichen Bedeutung der Kautschukregeneration erhält man ein anschauliches Bild, wenn man sich die Steigerung des Weltverbrauchs an Kautschuk und Kautschukregenerat im Verlauf der letzten zwei Jahrzehnte vergegenwärtigt. Es betrugen:

	1908	1928
Rohkautschukweltverbrauch	70 000 *t*	700 000 *t*
Regeneratweltverbrauch	20 000 „	300 000 „

Die Schätzung des Regeneratweltverbrauchs mit 20 000 *t* im Jahre 1908 ist vermutlich noch zu hoch, die mit 300 000 *t* im Jahre 1928 zu niedrig, da allein der Regeneratverbrauch Amerikas in diesem Jahre 250 000 *t* überstieg. Während im Verlauf dieser 20 Jahre der Rohkautschukweltverbrauch sich verzehnfacht hat, hat der Regeneratweltverbrauch sich wenigstens verfünfzehnfacht. Der durch-

schnittliche Reinkautschukgehalt der Regenerate beträgt mehr als 60%. Da auch Rohkautschuk etwa 10% Nebenstoffe enthält, sind 100 Tl. Rohkautschuk 70 Tl. Regenerat gleichzusetzen. Allein in Form von Regenerat wurde demnach im Jahre 1928 mehr als die 3fache Menge Kautschuk verarbeitet als im Jahre 1908 in Form von Rohkautschuk. Den größten Aufschwung erfuhr der Regeneratverbrauch im Jahre 1925, in dem der amerikanische Regeneratverbrauch, bezogen auf 100 Tl. verbrauchten Rohkautschuks, auf 40,7 Tl. stieg. Diese plötzliche Steigerung war veranlaßt durch das Eingreifen des damaligen Staatssekretärs, jetzigen Präsidenten HOOVER, der in der Steigerung des amerikanischen Regeneratverbrauchs ein wirksames Mittel erblickte, um die Abhängigkeit Amerikas, des größten Rohkautschukverbrauchers, von England, dem größten Kautschukerzeuger, zu mildern. Tatsächlich ist seitdem der ausschlaggebende Einfluß auf den Rohkautschukmarkt von England auf Amerika übergegangen. Daß der Regeneratverbrauch nicht, wie vielfach angenommen wird, entsprechend den Rohkautschukpreisen steigt und fällt, ergibt sich aus der Tatsache, daß der Regeneratweltverbrauch im Jahre 1928 den des Jahres 1927 überstiegen hat, trotzdem im Frühjahr 1928 der Rohkautschukpreis auf weniger als die Hälfte des Durchschnittspreises vom Jahre 1927 gefallen ist und sich seitdem auf dieser Höhe erhalten hat. In Wirklichkeit ist auch die Technik der Regeneratverarbeitung in einer Weise ausgebildet worden, daß, im besonderen bei Automobildecken, dem hauptsächlichsten Kautschukerzeugnis, mit reinen Rohkautschukmischungen weniger gute Ergebnisse erzielt werden, als mit Mischungen, deren Kautschukgehalt zum Teil aus Rohkautschuk und zum Teil aus Regenerat stammt.

In den europäischen Ländern ist die Entwickelung des Regeneratverbrauchs nicht in der gleichen Weise fortgeschritten wie in Amerika. Dies gilt in erster Linie für Deutschland, wo die Erfahrungen der Kriegszeit und die wirtschaftliche Not dazu hätte führen müssen, den Rohkautschukverbrauch zugunsten des Regenerats so weit wie nur irgend möglich einzuschränken. In Amerika werden auf 100 *kg* Rohkautschuk mehr als 50 *kg* Regenerat verarbeitet, während in den europäischen Ländern das Verarbeitungsverhältnis gegenwärtig etwa 100:25 entspricht. Zum Teil ist dies darauf zurückzuführen, daß in den europäischen Ländern der Anteil der Kraftwagenbereifung am Gesamtkautschukverbrauch wesentlich kleiner ist als in Amerika. Die Hauptursache für den geringeren Regeneratverbrauch ist aber in den sachlich völlig ungerechtfertigten Vorurteilen zu suchen, die besonders in Deutschland noch immer gegen Regenerate als ein Erzeugnis aus Altstoffen bestehen. Die weitere Ausbreitung des Kraftwagenverkehrs und der Zwang der Tatsachen dürften dieses vom volkswirtschaftlichen Standpunkt aus gar nicht zu begreifende Mißverhältnis zwischen dem Regeneratverbrauch Amerikas zu dem der europäischen Länder in absehbarer Zeit ausgleichen.

Zu einer Zeit, wo die technische Bedeutung der Regeneratverarbeitung noch nicht so offenkundig war wie gegenwärtig, wurde häufig der Auffassung Ausdruck gegeben, durch eine zu starke Verdrängung des frischen Kautschuks könnte die Güte der Kautschukwaren beeinträchtigt werden. Wenn diese Befürchtung auch gegenstandslos ist, so ist doch die Frage von Bedeutung, in welchem Umfange der Kautschukweltverbrauch überhaupt durch Regenerate gedeckt werden könnte. In dieser Hinsicht ist zunächst darauf hinzuweisen, daß der Regeneraterzeugung durch den möglichen Anfall an Kautschukaltstoffen eine nicht überschreitbare Grenze gesetzt ist. Zwischen der Neuherstellung eines Kautschukerzeugnisses und seinem Erscheinen am Altkautschukmarkt vergeht ein Zeitraum, der durchschnittlich wenigstens zwei Jahre umfaßt. Der mögliche Anfall an Altstoffen wird deshalb durch den zwei Jahre zurückliegenden Kautschukweltverbrauch bestimmt. Höchstens zwei Drittel des gesamten verarbeiteten Kautschuks liefern regenerierfähige Altstoffe. Von diesen wiederum geht wenigstens ein Viertel durch natürliche Abnutzung unwiederbringlich verloren, ein weiteres Viertel wird von der Sammeltätigkeit nicht erfaßt oder wird anderen als Regenerierzwecken zugeführt. Es verbleibt dann etwa ein Drittel des verarbeiteten Kautschuks, das zwei Jahre später in Form von Regeneraten wieder verfügbar werden könnte. Von den 800000 *t* Kautschuk, die unter Einschluß des Regeneratkautschuks im Jahre 1927 verarbeitet worden sind, würden demnach bei einem durchschnittlichen Kautschukgehalt der Regenerate von 60% im Jahre 1929 als Höchstmenge 450000 *t* Regenerat erzeugt werden können, wenn der faßbare Anfall an Altstoffen restlos erfaßt und zu Regenerat verarbeitet werden würde. Es ergibt sich hieraus, daß das gegenwärtige Verarbeitungsverhältnis Amerikas, 1 Tl. Regenerat auf 2 Tl. Rohkautschuk, nicht wesentlich überschritten werden kann, weil größere Regeneratmengen gar nicht erzeugt werden können. Auch synthetischer Kautschuk, wenn er wirklich mit Naturkautschuk in wirtschaftlichen Wettbewerb treten könnte, würde die Regeneration nicht überflüssig machen. Um den Naturkautschuk ersetzen zu können, muß er mit diesem alle Eigenschaften, auch die der Regenerierfähigkeit, teilen, und es kann nicht angenommen werden, daß die Erzeugungskosten für synthetischen Kautschuk denen der Regenerate jemals so nahe kommen könnten, daß es wirtschaftlicher sein würde, neuen Kautschuk zu erzeugen, als den bereits verarbeiteten wiederzugewinnen.

Es ist wenig wahrscheinlich, daß der Regeneratweltverbrauch im Verlauf der kommenden zwei Jahrzehnte einen ähnlichen Aufstieg nehmen könnte, wie in den vergangenen zwanzig Jahren. Die Kautschukregeneration wird aber ihre Bedeutung für die Kautschukweltwirtschaft behalten und weiter steigern.

Literatur: E. CHAPEL, Le caoutchouc et la guttapercha. Paris 1892. – R. DITMAR, Die Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und ihrer Zusätze. Wien und Leipzig 1909. – A. HEIL und W. ESCH, Handbuch der Gummiwaren-Fabrikation. Dresden 1906. – P. ALEXANDER, Regenerierter Kautschuk. *Gummi-Ztg.* **17**, 533 [1903]; Theorie und Praxis der Kautschukregeneration. *Chem.-Ztg.* **1910**, 789; Patente über die Regenerierung von Altkautschuk. *Kunststoffe* **1911**, 146. – Derselbe, Die Regeneration des Kautschuks in technischer und wirtschaftlicher Beziehung. *Chemische Ind.* **1920**, Nr. 49/50. – Derselbe, Die Entwicklung der Kautschukregeneration in der Nachkriegszeit und ihre Bedeutung für die Kautschukwirtschaft. *Gummi-Ztg.* **42**, 2796, 2847 [1928].

P. Alexander.

Kautschuke, künstliche, sind hochmolekulare, kolloide Kondensationsprodukte gewisser ungesättigter, aliphatischer Kohlenwasserstoffe, nämlich des Butadiens-(1,3) (Erythren), $CH_2 : CH \cdot CH : CH_2$, des 2-Methylbutadiens-(1,3) (Isopren), $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH : CH_2$ und des 2,3-Dimethylbutadiens-(1,3), $CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH_2$. Dem natürlichen Kautschuk entspricht die aus Isopren erhaltene Verbindung, während das im großen fabrizierte Produkt aus Dimethylbutadien gewonnen wurde („Methylkautschuk").

Geschichtliches. Aus den überaus zahlreichen Zersetzungsprodukten, die bei der trockenen Destillation des natürlichen Kautschuks entstehen, wurde das Isopren 1860 von C. P. WILLIAMS (*Jahrber. Chem.* **1860**, 494) isoliert und benannt. W. A. TILDEN (*Chem. News* **46**, 129 [1882]; *Journ. chem. Soc. London* **45**, 410 [1884]) stellte seine Konstitutionsformel auf, die durch Arbeiten von W. IPATIEW (*Journ. prakt. Chem.* [2] **55**, 4 [1897]) und weiterhin von W. EULER (*B.* **30**, 1989 [1897]; *Journ. prakt. Chem.* [2] **57**, 131 [1898]) durch eine einwandfreie Synthese (aus β-Methylpyrrolidin mittels erschöpfender Methylierung) bewiesen wurde.

Durch eine Fülle scharfsinnigster Untersuchungen, die auf die Chemie des Kautschuks in höchstem Grade befruchtend wirkten, kam C. HARRIES (A. **383**, 157 [1911]; *B.* **38**, 1195, 3986 [1905]; **46**, 733 [1913]) zu dem Resultat, daß der natürliche Kautschuk ein Polymeres eines Diisoprens, entstanden durch asymmetrischen Zusammentritt zweier Isoprenmolekule, ist, weil er bei der Spaltung seines Ozonids Lävulinsäure und Lävulinaldehyd liefert. Diese Anschauung mußte später auf Grund neuer Untersuchungen, speziell Molekulargewichtsbestimmungen, fallen gelassen werden (C. HARRIES, *A.* **406**, 173 [1914]). Auch die neueren Arbeiten von R. PUMMERER (*B.* **55**, 3458; **60**, 2148 ff.; *A.* **438**, 294) sowie von H. STAUDINGER (*Helv. chim. Acta* **5**, 785; **7**, 842; **9**, 529, 549) u. s. w. haben über die Konstitution des Kautschuks keine Klarheit gebracht. Jetzt faßt man zweckmäßig den Kautschuk als ein Gebilde auf, in dem der Isoprenrest – $CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2$ – unbekannt, wie oft und zu welchen Ringkomplexen vereinigt, – wiederkehrt (s. auch *B.* **59**, 156).

Der geniale G. BOUCHARDAT (*Compt. rend. Acad. Sciences* **89**, 1117 [1879]; *Bull. Soc. chim. France* [2] **24**, 108 [1875]) war der erste, dem es anscheinend gelang, Isopren – mittels *HCl*-Gases – zu kautschukartigen Gebilden zu polymerisieren, nachdem er dieses Abbauprodukt des Kautschuks als seine Muttersubstanz erkannt hatte. Auch W. A. TILDEN (*Chem. News* **65**, 265 [1892]) beschreibt einen synthetischen Kautschuk, den er aus längere Zeit aufbewahrtem Isopren abgeschieden haben will; doch konnten die Bedingungen, unter denen diese Resultate erzielt wurden, später nicht wieder aufgefunden werden (vgl. hierüber C. HARRIES, *A.* **395**, 217 [1913]; O. ASCHAN, *B.* **51**, 1307 [1918]). Erst F. HOFMANN erhielt durch Erhitzen von Isopren und Homologen mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln unter Druck synthetischen Kautschuk, der dem Naturprodukt in den wichtigsten Eigenschaften glich. Diese grundlegende Erfindung wurde im Jahre 1909 zum Patent angemeldet (*Bayer, D. R. P.* 250 690). Nach HOFMANN hat C. HARRIES durch Erhitzen von Isopren mit Eisessig im Rohr auf 100° Kautschuk dargestellt, und von diesem Forscher rührt auch die erste Publikation der Kautschuksynthese her (März 1910, Vortrag in Wien). F. HOFMANN hat weiter darauf hingewiesen, daß alle Butadiene vom Typus $>C:\underset{|}{C}\cdot\underset{|}{C}:C<$ zu Kautschuk polymerisiert werden können und daß dieser Vorgang durch katalytisch wirkende Substanzen sowohl gefördert (Eiweiß und andere Kolloide) wie verzögert (Kupfer) werden kann (vgl. *Bayer, D. R. P.* 235 423, 235 686, 250 335, 250 690, 254 548, 255 129). Das Hauptverdienst an der technischen Ausgestaltung der Kautschuksynthese gebührt *Bayer*, darnach der *BASF*. Als HOFMANNs Mitarbeiter sind zu nennen: C. COUTELLE, G. MERLING, M. BOGEMANN, K. MEISENBURG, K. DELBRUCK, A. JONAS, E TSCHUNKUR, K. GOTTLOB, W. ZIESER, H. KOHLER, H. SCHMIDT.

Technisch brauchbare Kautschukprodukte wurden erst in Deutschland erzielt. Präparate, die vor 1909 von englischen Forschern dargestellt worden waren (vgl. W. H. PERKIN, *Journ. Soc. chem. Ind.* **31**, 616 [1912]; F. HOFMANN, *Ztschr. angew. Chem.* **25**, 1858 [1912]; s. auch *Gummi-Ztg* **23**, 151 [1909]; **45**, 1794 [1912]; HARRIES, *A.* **385**, 217), haben sich deutschen Forschern bei der Nachprüfung als technisch unbrauchbar erwiesen. Auch russischen Autoren (J KONDAKOW, *Journ. prakt. Chem.* [2] **62**, 176 [1900]; **64**, 109 [1901]; vgl. HARRIES, *A.* **395**, 213 [1913]) ist ein praktischer Erfolg versagt geblieben.

Der synthetische Kautschuk kam etwa 1913 in den Handel, als der Preis des natürlichen Kautschuks abnorm hoch (30 M. pro 1 *kg*) war. Als dieser dann auf 4 M. herunterging, mußte die Fabrikation aufgegeben werden. Wie BURGDORF (*Ind. engin. Chem.* **18**, 1172 [1926]) berichtet, sind während des Krieges in Deutschland täglich 10 *t* synthetischer Kautschuk hergestellt worden, u. zw. aus Dimethylbutadien, das als einziges Rohmaterial in Frage kam. Der Kautschuk zeigt das Elastizitätsmaximum bei einer höheren Temperatur als Naturkautschuk; er wird deshalb hart und bricht schneller als das Naturprodukt. Zur Gewinnung der Ausgangsmaterialien war es nötig, eine ganze Anzahl neuer Fabrikationen einzurichten. Nach Kriegsschluß hat die Fabrikation von künstlichem Kautschuk ganz aufgehört und bei einem heutigen (Juni 1930) Kautschukpreis von 1,50 M. pro 1 *kg* dürfte sich die Fabrikation kaum lohnen. Auf das Verfahren von E. KLEIBER (*Kunststoffe* **1930**, 5), für das in den Tageszeitungen Reklame gemacht wurde, braucht nicht eingegangen zu werden.

Die **Herstellung** des künstlichen Kautschuks zerfällt in 2 Prozesse: 1. die Gewinnung der Ausgangsmaterialien, d. s. die ungesättigten Kohlenwasserstoffe; 2. ihre Polymerisierung. Als Ausgangsstoff kommt in erster Linie das 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) in Betracht, in zweiter das Isopren und schließlich das Erythren.

I. Darstellung der Kohlenwasserstoffe.

1. Dimethylbutadien, $CH_2:C(CH_3)\cdot C(CH_3):CH_2$, *Kp* 71°; $D^{16,5}_4$ 0,7304; $n^{16,5}_D$ 1,44321 (C. HARRIES, *A.* **383**, 167 [1911]), ist der Grundstoff des früheren Handelsproduktes, des Methylkautschuks. Das einzige praktisch angewendete Verfahren, welches diesen Kohlenwasserstoff liefert, geht vom Aceton aus. Es wird zu Pinakon reduziert (R. FITTIG, *A.* **110**, 25 [1859]) und letzteres durch Abspaltung von Wasser in Dimethylbutadien übergeführt (F. COUTURIER, *Bull. Soc. chim. France* [3] 4, 30 [1890]):

$$2\,CH_3\cdot CO\cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_2C(OH)\cdot C(OH)(CH_3)_2 \rightarrow CH_2:C(CH_3)\cdot C(CH_3):CH_2.$$

Über die Herstellung von Aceton s. Bd. I, 105. Behandelt man zur Reduktion Aceton mit amalgamiertem Aluminium (WISLICENUS und KAUFMANN, *B.* 28, 1323 [1895]; *Journ. prakt. Chem.* [2] 54, 18), nötigenfalls unter Zusatz von Halogenen als Katalysatoren, so erhält man in guter Ausbeute Pinakon (*Bayer, D. R. P.* 241 896; vgl. A. F. HOLLEMAN, *R.* 25, 206 [1906]). Die Wasserabspaltung aus dem Pinakon ergibt etwa 80% d. Th. Ausbeute an Dimethylbutadien, wenn man es unter vermindertem Druck über auf etwa 400° erhitzte Tonerdestückchen leitet (*BASF, D. R. P.* 256 717, 235 311) oder mit sehr wenig verdünnter Schwefelsäure kocht (*Bayer, D. R. P.* 253 081). Auch saure Salze der Schwefelsäure, wie Kaliumbisulfat, Kaliumpyrosulfat, lassen sich zu gleichem Behuf gut verwenden (*Bayer, D. R. P.* 246 660).

2. Isopren, $CH_2:C(CH_3)\cdot CH:CH_2$, siedet bei 36–37°. D^{21} 0,6804; $n_D^{18,5}$ 1,42117. n_D^{21} 1,42267 (C. HARRIES, *A.* **383**, 167 [1911]). Es ist die Grundsubstanz des natürlichen Kautschuks, dürfte vielleicht in Zukunft größere Bedeutung als Ausgangsstoff des künstlichen Kautschuks erhalten, weil der Methylkautschuk in seinen Eigenschaften noch nicht völlig befriedigt. Es sind eine ganze Reihe technischer Darstellungsverfahren bekannt, die zum Teil gleichwertig sind.

Am zweckmäßigsten scheint es zu sein, vom Aceton auszugehen. Behandelt man es in ätherischer Lösung mit Natriumamid, so geht es in ein pulveriges Produkt über, das im wesentlichen das Natriumsalz des Isoacetons $CH_3\cdot C(ONa):CH_2$ darstellt. An dieses kann man Acetylen anlagern (*Bayer, D. R. P.* 280 226, 286 920, 285 770) und erhält so das 3-Methylbutinol, $(CH_3)_2C(OH)\cdot C:CH$ (*Kp* 102–103°). Dieses gibt bei der Reduktion 3-Methylbutenol, $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH:CH_2$ (Kp_{735} 97°) (*Bayer, D. R. P.* 288 271), und letzteres durch Wasserabspaltung Isopren.

Ein weiteres wohlfeiles Ausgangsmaterial sind die im amerikanischen Rohpetroleum enthaltenen Pentane, die in unbegrenzten Mengen zur Verfügung stehen. Schon 1913 hätten die Vereinigten Staaten von diesem Produkt 310 000 *t* liefern können. Es ist ein Gemisch dreier Isomeren, des n-Pentans $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, des Isopentans $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_3$ und des Tetramethylmethans $C(CH_3)_4$. Bei der Chlorierung (C. GRAUL und HANSCHKE; *BASF, D. R. P.* 261 677) liefern sie ein Gemisch von 6 Monochlorderivaten, von denen $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ und $CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ dem n-Pentan, $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CH_3$, $(CH_3)_2CH\cdot CHCl\cdot CH_3$ und $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ dem Isopentan und $(CH_3)_2C(CH_3)CH_2Cl$ dem Tetramethylmethan entstammen. Letzteres geht bereits bei der Destillation in das Isopentan-2 chlorid über. Spaltet man jetzt aus dem Gemisch der 5 verbleibenden Chloride (mittels erhitzten Kalkes) HCl ab, so entsteht ein Gemisch von 4 isomeren Amylenen, das 1- und 2-n-Penten, Isopropyläthylen und Trimethyläthylen. Letzteres ist allein befähigt, in der Kälte HCl anzulagern. Das Anlagerungsprodukt kann leicht isoliert und zu reinem Trimethyläthylen regeneriert werden. Die übrigen 3 Amylene werden durch Überleiten über erhitzte Tonerde zum Teil in Trimethyläthylen umgelagert, das dem Gemisch durch Anlagerung von HCl entzogen wird. Durch systematische Wiederholung des Prozesses gelingt es, das gesamte Ausgangsmaterial in Trimethyläthylen überzuführen. Behandelt man dieses im Vakuum mit Chlor (wichtigstes Verfahren der *BASF, D. R. P.* 258 555; FR. WEBEL), so erhält man fast quantitativ ein Gemenge von Amylenchlorid $(CH_3)_2CCl\cdot CHCl\cdot CH_3$ und 3-Chlor-2-methyl-buten-(1) $CH_2:C(CH_3)\cdot CHCl\cdot CH_3$, das durch Behandlung mit Katalysatoren ($BaCl_2$) im Vakuum 90% d. Th. an Isopren liefert (FR. WEBEL; *BASF, D. R. P.* 255 519; A. HOLT, *Ztschr. angew. Chem.* 27, I, 153 [1914]). Weitere Verfahren zur Herstellung von Isopren: Man führt die im Erdöl enthaltenen Naphthene in m-Xylol und Cyclohexane, diese in Adipinsäure und letztere in Isopren über (*I. G., F. P.* 651 824). Aus der bei 30–40° siedenden Fraktion der Kohlehydrierungsprodukte erhält man durch Dehydrierung und darauffolgende Behandlung mit Salzsäure Trimethyläthylenchlorid und hieraus über das Trimethyläthylen und Chloramylen das Isopren. Auf ähnliche Art kann Butadien hergestellt werden (*I. G., F. P.* 634 857).

Ferner kommt der Isoamylalkohol als Ausgangsmaterial für die Beschaffung von Isopren in Betracht. Freilich dürfte er kaum in einer Menge zu beschaffen sein, die den Kautschukbedarf der Welt decken könnte. Ein an Isoamylalkohol reiches Fuselöl soll nach A. FERNBACH (*E. P.* 15203, 15204 [1911]; *F. P.* 438 264 [1913]) durch Vergärung stärkehaltiger Materialien (neben Aceton als Hauptprodukt) entstehen. Isoamylalkohol gibt mit HCl Isoamylchlorid, dieses mit Chlor im Sonnenlicht oder ultravioletten Licht wesentlich Dimethyltrimethylenchlorid $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$, dessen Dämpfe über 470° heißen Natronkalk geleitet werden, um Isopren in guter Ausbeute zu liefern. Hierzu sei

bemerkt, daß der Natronkalk besonders wirksam ist, wenn er vorher mit Kohlendioxyd abgesättigt wurde (C. HARRIES, *A.* **383**, 176 [1911]; *D. R. P.* 243 076). Das Verfahren wurde von W. H. PERKIN JUN. (*Journ. Soc. chem. Ind.* **31**, 616 [1912]) als besonders aussichtsreich empfohlen und sollte von der mit großen Mitteln gegründeten SYNTHETIC PRODUCTS CO. LTD. im Verein mit F. W. MATTHEWS, W. H. PERKIN, W. RAMSAY, E. H. STRANGE, A. FERNBACH zu technischer Vollkommenheit ausgebildet worden sein; s. auch O. NAUCK, *D. R. P.* 264 902. Technische Erfolge wurden aber nicht erzielt.

F. HOFFMANN und C. COUTELLE (*Bayer, D. R. P.* 247 144, 247 145, 247 271) gelangen vom p-Kresol aus zu reinem Isopren durch eine Reihe glatt verlaufender Reaktionen. Es liefert, nach dem Verfahren von SABATIER-SENDERENS (vgl. P. SABATIER und A. MAILHE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **140**, 350 [1905]) mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel reduziert, 1-Methylcyclohexanol-(4), das bei der Oxydation β-Methyladipinsäure gibt. Deren Amid (*Bayer, D. R. P.* 241 897) wird mit unterchloriger Säure in β-Methyltetramethylendiamin übergeführt, das durch erschöpfende Methylierung zu Isopren abgebaut wird.

```
                 CH3                 CH3                    CH3                  CH3
 CH3              |                   |                      |                    |
  |               CH                  CH                     CH                   CH
                 /  \                /  \                   /  \                 /  \
 (ring) →    H2C     CH2   →     H2C     CH2    →       H2C     CH2   →      H2C     CH2  →
              |       |           |       |              |       |            |       |
             H2C     CH2        HO2C     CH2          H2N·OC     CH2          H2N     CH2
  |              \  /                    /                       /                   /
 OH              CH2                 HO2C                      CO                  NH2
                  |                                             |
                  OH                    CH3                    NH2
                                         |
                                         C
                                       //  \
                                    H2C     CH
                                            ||
                                            CH2
```

Einfacher ist ein von o-Kresol ausgehender Prozeß. Es wird durch Hydrierung in 1-Methylcyclohexanol-(2), dieses durch Überleiten über erhitzte Tonerde in Tetrahydrotoluol und letzteres durch weitere Überhitzung in Isopren (und Äthylen) verwandelt (O. SCHMIDT; *BASF, D. R. P.* 252 499; vgl. *Bayer, D. R. P.* 241 895):

```
                 CH3                    CH3                   CH3
 CH3              |                      |                     |
  |               CH                     C                     C
                 /  \                   /  \\                //  \
 (ring)—OH   H2C     CH·OH          H2C     CH            H2C     CH
          →   |       |        →     |       |       →             ||    + CH2 : CH2
             H2C     CH2            H2C     CH2                    CH2
                 \  /                   \  /
                 CH2                    CH2
```

Schließlich ist auch Terpentinöl durch pyrogene Zersetzung (mittels eines elektrisch geheizten Platindrahtes) (s. C. HARRIES, *A.* **383**, 228 [1911]; K. GOTTLOB, *D. R. P.* 249 947, 269 240) leicht in Isopren überzuführen, was schon W. A. TILDEN (*Chem. News* **46**, 129 [1882]; *Journ. chem. Soc. London* **45**, 910 [1884]) beobachtet hatte (s. unter anderen C. GROSS, *D. R. P.* 266 403). Ein besseres Ausgangsmaterial ist aber das gleichfalls leicht zugängliche Dipenten bzw. Limonen. Es zerfällt nach folgendem Schema in 2 *Mol.* Isopren:

```
        CH3                 CH3
         |                   |
         C                   C
       //  \               /  \\
    HC      CH2         HC      CH2
     |       |     →    ||
    H2C     CH2        H2C      CH2
       \   /                   //
        CH                   CH
         |                   |
   H2C=C—CH3           H2C=C—CH3
```

Die besten Ausbeuten (über 60%) erhält man, wenn man die Dämpfe während des Zersetzungsprozesses mit Stickstoff oder durch tiefstes Vakuum (2–3 *mm*) verdünnt (H. STAUDINGER und H. W. KLEVER, *B.* **44**, 2212 [1911]; STAUDINGER, *D. R. P.* 257 640, 264 923; vgl. K. GOTTLOB, *D. R. P.* 274 348). Über die Verwendung von Harzöl als Dipentenquelle s. F. E. MATTHEWS und E. H. STRANGE, *E. P.* 4620 [1911].

3. **Butadien** (Erythren), $CH_2:CH\cdot CH:CH_2$, dürfte ebenfalls für die Herstellung künstlichen Kautschuks in Betracht kommen. Seine Darstellung ist bereits Bd. **II**, 702, beschrieben worden.

Weiter ist zu erwähnen: Darstellung durch Überleiten von Cyclohexan und Wasserdampf über CaO bei 680° s. *I. G., E. P.* 307 945; s. auch *I. G., E. P.* 303 998. Darstellung aus Ölgas s. FARMER und LAVRENCE, *Journ. chem. Soc. London* **1928**, 729. Darstellung durch Spaltung völlig hydrierter Kohlenwasserstoffe mit schwer reduzierbaren Oxyden als Kontaktmassen s. *I. G., F. P.* 635 889. Schließlich sei noch eine Synthese des Butadiens aus Erdgas erwähnt (*I. G., E. P.* 307 808). Ein methanhaltiges Gasgemisch wird im Flammbogen in Acetylen verwandelt, das in bekannter Weise (Bd. **I**, 95) in Acetaldehyd übergeführt und zu Aldol (Bd. **I**, 194) kondensiert wird. Das Aldol liefert bei der Druckhydrierung bei 100° und 100 *Atm.* 1,3-Butylenglykol das beim Überleiten über mit P_2O_5 versetzte Diatomeenerde in Butadien übergeht. Siehe auch Bd. **II**, 703. Auch Cyclopentadien ist für die Herstellung eines synthetischen Kautschuks vorgeschlagen worden (*Ind. and Engin. Chem.* **18**, 381 [1926]).

II. Die Polymerisierung der Kohlenwasserstoffe.

So kompliziert auch die angeführten Verfahren zur Herstellung der Ausgangsstoffe zum Teil sind und so unbequem auch das Arbeiten mit den so niedrig siedenden Verbindungen sein mag, so ist doch dieser Teil der Fabrikation der leichtere, weil man es mit gut definierbaren, dem Chemiker wohl vertrauten Substanzen zu tun hat. Wesentlich schwieriger gestaltet sich der so einfach erscheinende Polymerisationsprozeß, der zu kolloiden Körpern führt, an deren physikalische Eigenschaften hohe und schwer erfüllbare Anforderungen gestellt werden. Ein Hauptübelstand ist ferner, daß die Polymerisation Abwege einschlagen kann, die zu den flüssigen Terpenen oder zu festen, pulvrigen Kondensationsprodukten führen. Weiter neigen die rohen Kautschukgebilde auch mehr oder weniger zur Oxydation, die ihre Eigenschaften weitgehend, u. zw. stets im ungünstigen Sinne, verändert. Das zur Polymerisierung benutzte Verfahren ist von allergrößtem Einfluß auf das Resultat. Je nach den Versuchsbedingungen erhält man ganz verschiedenartige Endprodukte, die namentlich bei der Vulkanisierung große Unterschiede zeigen. Es unterliegt keinem Zweifel, daß der Polymerisationsprozeß außerordentlich schwierig ist.

Am wichtigsten ist das HOFMANNsche Verfahren, die Butadiene durch Erhitzen unter Druck zu polymerisieren (*Bayer*, *D. R. P.* 250 690). Es erfordert lange Zeit, bei kleinen Quantitäten von Isopren z. B. 10—14tägiges Erwärmen auf etwa 95° (C. HARRIES, *A.* **383**, 190 [1911]). Je höher die Temperatur gehalten wird, desto schlechter werden die Eigenschaften des Kautschuks. Auch ist das Verfahren keineswegs quantitativ, sondern führt zum Teil zu dipentenartigen Nebenprodukten. Von großer Bedeutung ist die Beobachtung, daß eine ganze Reihe von Verbindungen (Schwefel, Stärke, Eiweiß, Harnstoff, Glycerin, metallorganische Verbindungen, Borhaloide u. s. w.) den Prozeß katalytisch beschleunigen (*Bayer*, *D. R. P.* 251 370, 254 548, 255 786, 264 925). Als solche kommen ferner in Frage: Casein und Ammoniumoleat als Emulgierungsmittel (GOODYEAR TIRE AND RUBBER CO., *E. P.* 297 050), Salze organischer Sulfonsäuren (*I. G.*, *E. P.* 294 963), Gallensäure-Salze (*I. G.*, *E. P.* 301 515). Am leichtesten sind 1,3-Butadien und seine β-substituierten Derivate zu polymerisieren, während in α-Stellung eingeführte Alkylgruppen den Vorgang erschweren. „Wärmekautschuke“ verhalten sich gegen Ozon und salpetrige Säure sehr ähnlich wie der natürliche Kautschuk. Dagegen sind andere chemische und besonders die physikalischen Eigenschaften, auf die es technisch in erster Linie ankommt, von denen des Naturkautschuks in ungünstigem Sinn abweichend. So ist der Methylkautschuk aus Dimethylbutadien außerordentlich oxydabel und macht bei der Vulkanisation erhebliche Schwierigkeiten. Der im Kriege in größeren Mengen hergestellte Methylkautschuk wurde durch 5 Monate langes Erhitzen von Dimethylbutadien im Autoklaven auf 70° gewonnen. Hierbei entsteht der sog. „W-Kautschuk“, der sich besonders für die Fabrikation von Weichgummiwaren eignete. Das Polymerisat stellt eine grüngelbe, transparente Masse dar, die sich nur schwer weiter verarbeiten läßt und zur Überwindung ihrer Klebrigkeit große Zusätze an Füllmitteln erfordert. Es gelang, den Methylkautschuk durch Zusatz von etwas Piperidin und Piperidinpentamethylendithiocarbamat einerseits vor der zerstörenden Oxydation zu schützen und andererseits seine Fähigkeit, Schwefel aufzunehmen, zu steigern. Ein weiteres, sehr wichtiges Schutzmittel ist 1,8-Diaminonaphthalin. Methylkautschuk ist ferner bei gewöhnlicher Temperatur lederartig; erst beim Erwärmen nimmt er Elastizität an. Diese wird durch einen Zusatz von Dimethylanilin erhöht, so daß man schließlich zu einem Weichgummi gelangt, der allen Ansprüchen der Gummifabrikanten genügt und z. B. für die Bereifung von Lastautomobilen ausgedehnte Verwendung fand.

Ein zweites Verfahren der Kautschukgewinnung geht von den Polymerisationsprodukten aus, die sich ohne äußere Einwirkungen aus den Butadienen bei längerem Aufbewahren ausscheiden. Hierher gehört namentlich die von J. KONDAKOW (*Journ. prakt. Chem.* [2] **64**, 109 [1901]; vgl. C. HARRIES, *A.* **395**, 213 [1913]) entdeckte weiße,

blumenkohlähnliche Verbindung aus β, γ-Dimethylbutadien. Ihre Bildung kann durch Impfen mit fertiger Substanz beschleunigt werden (*Bayer, D. R. P.* 254 371). Gibt man ihr einen Zusatz von Piperidin zum Schutz gegen Oxydation und als Schwefelüberträger, dann liefert sie bei der Vulkanisation einen vollwertigen Hartgummi (Ebonit), der ebenso fest wie das analoge Erzeugnis aus Naturkautschuk ist, es aber an elektrischer Widerstandsfähigkeit noch um 20% übertrifft.

Auch durch Einwirkung von Natriummetall kann man die Butadiene in kautschukähnliche Verbindungen überführen (F. E. MATTHEWS und E. H. STRANGE, *E. P.* 24760 [1910]; *D. R. P.* 249 868; C. HARRIES, *A.* **383**, 213 [1911]; **395**, 220 [1913]). Die leicht und glatt verlaufende Reaktion führt aber zu anormalen Produkten, welchen jede Elastizität abgeht und die viel schwerer Ozon addieren als die normal zusammengesetzten Wärmekautschuke. Die Vulkanisierbarkeit der „Natriumkautschuke" ist unvollkommen und schwer durchführbar; doch gelingt sie z. B. bei dem Natriumkautschuk aus Butadien und führt hier zu einem Material, das alle anderen künstlichen Kautschuke an Elastizität übertrifft (C. HARRIES, *A.* **383**, 213 [1911]). Weitere Verfahren zur Herstellung von Natriumkautschuk s. *I. G., E. P.* 238 841, 308 755, *F. P.* 658 652. Auch Legierungen von *K* und *Na* sind vorgeschlagen worden (*A. P.* 1 713 263, *Chem. Ztrlbl.* **1929**, II, 940), ferner Natriumhydrid (*I. G., E. P.* 315 356).

Erfolgt die Reaktion des Natriums mit den Butadienen bei Gegenwart von Kohlendioxyd, so entstehen völlig anders geartete Kautschukmodifikationen, die sich vom Wärme- und Natriumkautschuk besonders durch ihre Unlöslichkeit und Unquellbarkeit in Benzol unterscheiden (*BASF, E. P.* 26550 [1912]; A. HOLT, *F. P.* 440 173, 459 005). Der auf diesem Wege aus Dimethylbutadien gewonnene Kautschuk ist mit dem schon besprochenen KONDAKOWschen Produkt identisch.

Schließlich sei noch erwähnt, daß bei Gegenwart der Ozonide von Terpenen, Olefinen u. s. w. die Polymerisation besonders glatt verläuft. Man erhält „Ozonidkautschuke", die zäher und nerviger als die Wärmekautschuke sind. Die Polymerisation von Butadien kann auch durch Sauerstoff abgebende Mittel, wie Perborate, BaO_2, bewirkt werden (*I. G., E. P.* 283 840, 294 661).

Die verschiedenen künstlichen Kautschuksorten unterscheiden sich je nach dem Ausgangsmaterial und dem Polymerisationsverfahren außerordentlich in ihrer Löslichkeit bzw. Quellbarkeit (in Benzol, Äther u. s. w.), Elastizität, Vulkanisierbarkeit u. a. m. voneinander. Keine Sorte zeigt völlige Identität mit dem Naturprodukt; doch ist die großtechnische Darstellung kautschukähnlicher Produkte als gelungen zu betrachten. Dagegen ist es noch nicht gelungen, ein dem natürlichen Kautschuk identisches Produkt zu synthetisieren. So zeigt Kautschuk bei einer Dehnung von 600% bei Röntgenbestrahlung ein Faserdiagramm, künstlicher Kautschuk höchstens eine Andeutung eines solchen (KATZ, Rev. Générale de Caoutchouc **2**, Nr. 27 [1926]). Ob der künstliche Kautschuk auch im friedlichen Wettstreit mit dem natürlichen billig genug wird fabriziert werden können, erscheint fraglich. Selbst bei sehr niedrigen Aceton- und Aluminiumpreisen muß immer berücksichtigt werden, daß das Naturprodukt in den Tropen in unerschöpflicher Menge und auf denkbar billigstem Wege — da es ja fertig von der Pflanze geliefert wird — gewonnen wird. Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß der synthetische Kautschuk gegenüber dem natürlichen eine Reihe von Nachteilen besitzt: 1. er besitzt, gleichgültig ob aus Isopren oder Dimethylbutadien dargestellt, keine wahre Plastizität; 2. er ist sehr unbeständig; 3. er zeigt erst bei höheren Temperaturen größere Elastizität.

Literatur: R. DITMAR, Die Synthese des Kautschuks. Dresden-Leipzig 1912. — DUISBERG, *Ztschr. angew. Chem.* **31**, wirtschaftl. Tl., 242 [1918]. — C. HARRIES, ebenda **25**, 1457 [1912]. — F HOFMANN, ebenda **25**, 1462 [1912]. — A. HOLT, ebenda **27**, I, 153 [1914]. — J. KONDAKOW, *Rév. gen. Chim. pure appl.* **15**, 129, 162, 328, 338, 381, 408. 429; **16**, 9, 45 [1913]. — A. NEEF, Der synthetische Kautschuk. *Kunststoffe* **1913**, 321, 347, 366. — J. OSTROMYSSLENSKI, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **47**, 1374 ff. — S. P. SCHOTZ, Synthetic rubber. New York 1927. — WEIL, *Ind. and Engin. Chem.* **18**, 1174 [1926]. — BURGDORF, ebenda **18**, 1172 [1926].

H. Schönfeld (G. Cohn).

Kautschuk-Ersatzstoffe gibt es zweierlei Art, je nachdem sie den hochvulkanisierten Hartkautschuk oder den schwach vulkanisierten Weichkautschuk zu ersetzen bestimmt sind.

I. Ersatzstoffe für Hartkautschuk. Die technische Bedeutung des Hartkautschuks (s. Bd. **VI**, 511) beruht darauf, daß er, aus einer weichen, leicht formbaren Masse, der Kautschukmischung, entstehend, bei der Vulkanisation in eine feste, stark druckelastische Masse übergeht, die sich wie Horn und Holz behandeln, insbesondere drechseln und polieren läßt und eine sehr hohe Isolierfähigkeit für den elektrischen Strom besitzt. Dementsprechend ist auch bei den Ersatzstoffen zu unterscheiden zwischen solchen, die den Hartkautschuk als hornähnliche Masse, und solchen, die ihn als Isoliermittel ersetzen sollen. Von den zur ersten Gruppe gehörenden Ersatzstoffen haben Celluloid (Bd. **III**, 120) und Galalith (Bd. **V**, 448) die weitestgehende Anwendung gefunden.

Entsprechend der größeren Bedeutung des Hartkautschuks als Isoliermittel sind auch die gerade diesem Zwecke dienenden Ersatzstoffe besonders zahlreich. Es sollen hier nur diejenigen erwähnt werden, die größere technische Bedeutung gewonnen haben. Von diesen ist zunächst das Ambroin (VER. ISOLATORENWERKE, Berlin-Pankow) zu nennen, ein Gemisch aus Hartharzen, vorwiegend Kopalharzen, mit Faserstoffen und Asbest, dessen Zusammensetzung je nach dem besonderen Verwendungszwecke schwankt. Dieses Erzeugnis hat die Anregung zur Herstellung ähnlicher Harzgemische gegeben, die unter mannigfachsten Namen in Platten, Stäben oder Formstücken in den Handel gebracht oder von den großen Firmen der elektrischen Industrie unmittelbar bei der Ausführung elektrischer Installationen benutzt werden. Hierher gehört Eshallit (SIEMENS-SCHUCKERT-WERKE, Berlin), Thenazit der *AEG*, Gummon (ISOLATORENWERKE MÜNCHEN), Agalit (GEWERKSCHAFT AGATHE), Australit (A. G. GEBRÜDER ADT, Ennsheim) u. s. w.

Ein hiervon wesentlich verschiedenes Erzeugnis von hohem elektrischen Isoliervermögen ist das Cellon (s. Bd. **I**, 138) sowie Lonarit und Trolit (Bd. **I**, 139). Als dritte Gruppe von Hartkautschuk-Ersatzstoffen für elektrische Zwecke sind Bakelit (Bd. **II**, 62) sowie andere Kunstharze (s. d.) zu nennen. Zahlreiche entsprechende Erzeugnisse, die neben Kunstharzen noch Füllmaterialien enthalten, sind Boschbakelit, Bakdura, Durax, Estralit, Faturane, Ricolit, Isolierstahl, Redmandl, Condencite, Tenalan, Tenacit u. s. w. Auch Vulkanfiber in Form von Platten und Preßstücken dient vielfach ähnlichen Zwecken wie Hartkautschuk.

II. Ersatzstoffe für Weichkautschuk. Während Hartkautschuk bei mannigfachen Verwendungszwecken vollkommen durch gewisse Ersatzstoffe vertreten werden kann, ist es bisher nicht gelungen, Ersatzstoffe zu finden, aus denen ohne Verwendung von Kautschuk den Weichkautschukerzeugnissen auch nur einigermaßen vergleichbare Fertigfabrikate gewonnen werden könnten. Trotzdem hat ein Erzeugnis, das seine Entdeckung der Absicht verdankt, einen Ersatzstoff für den Weichkautschuk zu finden, weitgehende Bedeutung für die Kautschukindustrie gewonnen. Dieses Erzeugnis ist der Faktis oder Ölkautschuk.

Bereits in den Jahren 1846–1848 beschäftigte sich ein französischer Forscher SACC, nach ihm JONAS, mit den Veränderungen, die Leinöl beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure erfährt. Die dabei entstehende elastische Masse nannte JONAS „caoutchouc des huiles". Im Oktober 1855 erhielt ALEXANDER PARKES ein *E. P.*, das auf der Vulkanisation fetter Öle durch Schwefelchlorür beruhte. PARKES ist demnach als Entdecker des weißen Faktis anzusehen. Diese Reaktion wurde dann von dem Franzosen ROUSSIN eingehender studiert, der im Jahre 1858 der Académie des Sciences über seine Untersuchungen berichtete. Auf diese wissenschaftliche Beschäftigung mit den vulkanisierten Ölen ist die Bezeichnung „caoutchouc factice" zurückzuführen, eine Bezeichnung, von der sich in dem handelsüblich gewordenen Ausdruck „Faktis" nur der zweite Teil erhalten hat, was der Tatsache entspricht, daß die Ähnlichkeit dieser Erzeugnisse mit Kautschuk nur sehr oberflächlich ist. Industrielle Bedeutung gewannen sie erst in den Jahren 1879 und 1880, als ein sprunghaftes Steigen der Kautschukpreise die Nachfrage nach Ersatzstoffen anregte. Es entstand zuerst in Frankreich ein eigener Industriezweig, der sich mit der Herstellung von Ölsurrogaten befaßte und allmählich große Bedeutung gewann. In Deutschland, das in der Ölbeschaffung weniger günstig gestellt ist als Frankreich, wurde die Herstellung von Faktis erst später in industriellem Maßstabe aufgenommen.

Man unterscheidet 2 Hauptsorten von Faktis, braunen und weißen Faktis.

Brauner Faktis entsteht, wenn man trocknende oder halbtrocknende Öle, wie Leinöl, Mohnöl, Baumwollsamenöl, Colzaöl, Ricinusöl, Sesamöl oder Gemische dieser Öle untereinander oder mit Tranen, Fetten, Harzen, Wachsarten, Paraffin, Teer, Pech, Asphalten und ähnlichen bituminösen Stoffen mit 15—20% Schwefel mischt und unter Rühren mehrere Stunden lang auf 140—160° erhitzt. Die trocknenden Öle werden vor dem Erhitzen mit Schwefel unter Einleiten von Luft auf 130—140° erhitzt, sie werden „geblasen", um eine spätere Erhärtung der Erzeugnisse durch Oxydation zu verhindern. Öle, die besonders guten Faktis liefern sollen, werden vor der Schwefelung einer bis 14 Tage andauernden Behandlung mit Wasserdampf unterzogen. Je nach der Menge des zugesetzten Schwefels und der Dauer des Erhitzens entsteht eine mehr oder weniger klebrige Masse von dunkelbrauner bis schwarzer Farbe, die sich schon durch geringen Druck mit der Hand zerkleinern läßt. Diese Masse, die meist in Form größerer Würfel in den Handel gebracht wird, bildet nach dem Zerkleinern auf einem Walzwerke ein weiches, sehr voluminöses Pulver, das nur dadurch an Kautschuk erinnert, daß es starke Druckelastizität besitzt. Gewöhnlicher brauner Faktis hat ein etwas über 1 liegendes *spez. Gew.* Durch Zusatz von Vaseline, Mineralölen oder paraffinartigen Stoffen kann das *spez. Gew.* unter 1 herabgesetzt und auf diese Weise „schwimmender" Faktis gewonnen werden. Eine besonders geschätzte Sorte französischen Ursprungs führt in Anlehnung an den Parakautschuk die Bezeichnung „Para français".

Zur Herstellung von weißem Faktis werden Öle oder Ölgemische, hauptsächlich Rüböl, Colzaöl oder Ricinusöl, mit Schwefelchlorür (S_2Cl_2) vermischt. Auf 100 Tl. Öl werden 15—20 Tl. Schwefelchlorür verwendet. Bei vorsichtigem Zusatz mischt sich das Schwefelchlorür mit dem Öl, ohne sichtbar einzuwirken. Nach kurzer Zeit tritt aber eine heftige Reaktion ein, wobei sich die Masse stark erwärmt und große Mengen Salzsäuregas entweichen. Da zu hohe Temperaturen eine weitgehende Zersetzung bewirken, muß die Reaktion durch Kühlen gemäßigt werden. Oft wird das Schwefelchlorür auch mit Benzin oder anderen leicht siedenden, indifferenten Stoffen gemischt, um die Heftigkeit der Einwirkung zu mildern. Die Temperatur darf nicht über 60—70° steigen. Bei richtig geleitetem Prozeß entsteht eine feste Masse, die noch das Aussehen des angewendeten Öles aufweist. Sie läßt sich leicht zerreiben und stellt dann ein sehr voluminöses, gelblichweißes Pulver dar, das mit stark verdünntem Alkali gut ausgewaschen werden muß, um die abgespaltene Salzsäure restlos zu entfernen. Im Gegensatz zum braunen kommt deshalb der weiße Faktis immer als lockeres Pulver in den Handel.

Für die Güte des gewonnenen Faktis ist einerseits die Beschaffenheit des angewendeten Öles, andererseits die Sorgfalt bei der Ausführung des Schwefelungsprozesses ausschlaggebend. In der Patentliteratur sind zahlreiche, die Gewinnung weißer Faktissorten betreffende Vorschläge gemacht worden. Sie beziehen sich entweder auf Art und Zusammensetzung der als Ausgangsstoffe benutzten Öle und Ölgemische oder auf Einzelheiten in der Ausführung des Vulkanisationsprozesses. Grundsätzlich bieten sie nichts Neues.

Die Beschaffenheit der in den Handel gebrachten Faktissorten ist außerordentlich verschiedenartig. Die hauptsächlichste Anforderung, die an sie gestellt werden muß, wenn sie nicht zersetzend auf die Kautschukmischungen einwirken sollen, besteht darin, daß sie vollkommen neutral, auf keinen Fall aber säurehaltig sind.

Empfehlenswert würde es sein, Faktis nur aus reinen Olen oder Ölgemischen herzustellen, da die mannigfachen Zusätze anorganischer und organischer Art, insbesondere Paraffin, Vaseline, Mineralöle, Teer, Pech u. a., die in den Handelssorten enthalten zu sein pflegen, den Kautschukmischungen, falls ihre Gegenwart erwünscht sein sollte, besser unmittelbar als in Form von Faktis zugesetzt werden.

Verwendung. Bei der Beurteilung des Wertes des Faktis für die Herstellung von Kautschukwaren muß zunächst hervorgehoben werden, daß die vulkanisierten Öle niemals einen wirklichen Ersatz für die eigentliche Kautschuksubstanz zu bieten vermögen. Bei den außerordentlich verschiedenen Ansprüchen, die an Kautschukerzeugnisse gestellt werden, gibt es aber sehr viele Verwendungszwecke, z. B. die sog. technischen Kautschukwaren, wo ein eine bestimmte Grenze übersteigender Kautschukgehalt eine Verschwendung des kostbaren Rohstoffs, wenn nicht gar ein Hindernis für die Erzielung der beabsichtigten Eigenschaften sein würde. Das Vorhandensein geeigneter Verdünnungsmittel für den Kautschuk ist deshalb für die Kautschuktechnik von weittragender Bedeutung. Der Faktis wird in dieser Beziehung einem wirklichen Bedürfnis gerecht, da er für viele Zwecke ein vorzügliches Verdünnungsmittel für den Kautschuk darstellt. Trotzdem ist er kein unentbehrliches Hilfsmittel, sondern die Frage seiner Verwendung ist ausschließlich eine wirtschaftliche.

Es ist auch versucht worden, Faktis außer als Hilfsstoff für die Kautschuktechnik anderen Verwendungszwecken nutzbar zu machen. Erfolg haben Versuche gehabt, mit Mineralstoffen versetzten Faktis unmittelbar als Radiermittel zu verwenden. Auch als Polsterungsmittel für Bandagen, insbesondere für Bruchbandpelotten (ALEXANDER und POSNANSKY, *D. R. P.* 140 611), ist Faktis empfohlen worden.

Die CHEMISCHE FABRIK VORM. GOLDBERG, GEROMONT & CIE, Winkel a. Rh., hat im *D. R. P.* 109 016 die Verwendung von Faktis als Füllmasse zum Aufsaugen der Elektrolyte bei galvanischen Batterien sowie als Mittel zum Aufsaugen von Nitroglycerin (*D. R. P.* 110 621) beschrieben. Technische Bedeutung haben diese Patente nicht gewonnen.

Als Ersatzstoffe für Weichkautschuk sind außer den vulkanisierten Ölen noch vielfach Erzeugnisse angepriesen worden, die aus wässerigen Gelatine- oder Leimlösungen, mit Glycerin und den mannigfachsten Zusatzstoffen gemischt, durch Härten mit Chromsäure oder mit Formaldehyd gewonnen werden. Im Gegensatz zum Faktis sind alle diese Erzeugnisse nicht wasserbeständig. Sie haben deshalb weder als wirkliche Kautschuk-Ersatzstoffe noch als Zusatzstoffe technische Bedeutung zu gewinnen vermocht. In etwas ausgedehnterem Maße haben durch Chromsäure gehärtete Gelatinemassen als Füllmasse für die Automobilbereifung Verwendung gefunden. Dauernden Erfolg haben diese Versuche nicht gehabt. Einmal weil die Elastizität solcher Massen die einer eingeschlossenen Luftschicht bei weitem nicht erreicht, sodann weil sich alle angewandten Füllmassen bei starker mechanischer Beanspruchung in einer Weise verändern, daß sie sehr bald den gewünschten Zweck überhaupt nicht mehr erfüllen.

Untersuchung. Bei der Prüfung des Faktis ist besonders auf die Abwesenheit freier Säure zu achten. Die Bestimmung freier Öle, paraffinartiger und ähnlicher Stoffe sowie die Bestimmung etwa vorhandener anorganischer Zusatzstoffe geschieht in der gleichen Weise wie bei der Prüfung von Kautschukprodukten (durch Extraktion mit Aceton bzw. durch Veraschung, s. Bd. **VI**, 524).

Mit Schwefel oder Schwefelchlorür völlig gesättigter Faktis ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich; doch ist er verseifbar. Hierauf gründet sich das zuerst von HENRIQUES angegebene Verfahren zum Nachweis von Faktis in Kautschukwaren. Etwa 5 *g* der möglichst fein zerkleinerten, vorher mit Aceton extrahierten Kautschukprobe werden 3–4 h lang am Rückflußkühler mit 3–4%iger alkoholischer Natronlauge gekocht. Das auf einem Filter gesammelte Kautschukmaterial wird mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis es angedrücktes rotes Lackmuspapier nicht mehr bläut. Dann wird die Probe bei 80–90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht der Menge des vorhandenen Faktis. Die gefundene Menge ist der der Mischung s. Z. zugesetzten Menge nicht ohne weiteres gleichzusetzen, weil, wie oben bereits gesagt, die Faktissorten des Handels außer freiem Öl meist noch erhebliche Mengen organischer und anorganischer Zusatzstoffe enthalten. Ob diese Zusatzstoffe dem fertigen Kautschukprodukt unmittelbar oder mittelbar durch den verwendeten Faktis zugesetzt worden sind, kann analytisch selbstverständlich nicht festgestellt werden.

Literatur: P. ALEXANDER, Über Faktis. *Gummi-Ztg.* 17, 2 [1902]. – E. CHAPEL, Le Caoutchouc et la Guttapercha. Paris 1892. – RUDOLF DITMAR, Die Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und ihrer Zusätze. Wien und Leipzig 1909. – HEIL und ESCH, Handbuch der Gummiwarenfabrikation. Dresden 1916. – E. J. FISCHER, Hartgummi-Ersatzmassen ohne Kautschukzusatz. *Kunststoffe* 7, 301, 313 [1917]; 8, 1 [1918]. – ANDRÉ DUBOSC, *Chim. et Ind.* 1, 727 [1918].

Paul Alexander.

Keimdrüsen s. Organpräparate.

Kephaldol (STOHR & Co., Wien), Mischung von 50% Phenacetin, 32% Salicylsäure, 5% Citronensäure, an Chinin und Natrium gebunden. Anwendung als Antipyreticum und Antineuralgicum. Tabletten zu 0,5 *g*. *Dohrn.*

Keramische Farben s. Bd. **IV**, 815.

Keramit (HUMAN & TEISLER, Dohna b. Dresden) besteht aus wässerigen Lösungen von kieselfluorwasserstoffsauren Salzen und dient zum Wasserdichtmachen von Zement (s. auch Bd. V, 412).

Kernit (Rasorite) ist ein von C. M. RASOR 1928 in Kalifornien entdecktes Bormaterial. Es ist farblos, hat die gleiche Zusammensetzung wie Borax, nur weniger Wasser. Durch Umlösen aus Wasser erhält man daraus reinen Borax. Es wird von der PACIFIC COAST BORAX CO. gewonnen und auch in Deutschland in sehr großen Mengen verarbeitet (*Chemische Ind.* **1927**, 311; **1928**, 911; **1929**, 720). *Ullmann.*

Kernöl ist die Bezeichnung für die in der Eisengießerei gebräuchlichen Bindemittel für Formsand. Der Formsand wird mit etwa 5% des Kernöls (Formöl) gemischt und der Kern bei etwa 150—200° vorgetrocknet. Der Kern muß dabei porös bleiben, damit die Gase beim Gießen entweichen können. Man verwendet als Kernöl Teeröle, Melasse, Sulfitablauge, Gasöle u. s. w. *Ullmann.*

Kerzen sind Beleuchtungsmittel aus Wachs, Talg, Paraffin, Stearin od. dgl., die zylindrisch geformt sind und in der Zylinderachse einen Docht aus Baumwolle tragen.

Geschichtliches. Bei der Herstellung von Kerzen handelt es sich um eine recht alte Industrie, und schon im alten Rom unterschied man etwa zur Zeit Christi bereits Wachskerzen und Talgkerzen (cerei und sebacei), obwohl die Kerzen auch infolge ihrer verhaltnismäßigen Kostbarkeit zu damaliger Zeit natürlich kein Großhandelsprodukt waren. Der hauptsächlichste Rohstoff bis ins Mittelalter hinein war das Wachs, und die katholische Kirche, zu deren Ritus große Mengen Kerzen gebraucht wurden, bestand auch darauf, daß ausschließlich Kerzen aus Bienenwachs für kirchliche Zwecke verwendet wurden. Die Kerzenindustrie war im wesentlichen Kleinindustrie und lag meistens in den Händen der Seifensieder. Ein wesentlich besseres Kerzenmaterial kam mit dem Walrat (s. d.) auf, das aus dem Öl der Schädelknochen des Pottwals gewonnen wurde. Das Material war aber gleichfalls recht teuer und wurde im wesentlichen nur für Luxuskerzen verwendet. Wegen seiner Reinheit und Einheitlichkeit diente das Walrat jedoch zur Herstellung von sog. Normalkerzen (zur Festlegung der Lichteinheit). Die sog. englische Kerze, die die Basis der Lichtmessung bildete, war, wie schon ihr Name sagt (sperm candle), aus Walrat hergestellt. Zur Großindustrie wurde die Kerzenfabrikation jedoch erst, nachdem ihr gute und billige neue Kerzenmaterialien zur Verfugung gestellt wurden: das Stearin (Bd. V, 270) und das Paraffin (Bd II, 611).

Paraffinkerzen bzw. Stearinkerzen oder solche, die aus Gemischen von beiden hergestellt wurden, bilden fast ausschließlich die jetzt übliche Handelsware; dazu ist als wichtiger Ausgangsstoff in letzter Zeit noch das mit Chromsäure (*D. R. P.* 409420 [1922]) raffinierte Montanwachs gekommen (Bd. II, 616), das in großer Reinheit jetzt von den *I. G.* Farbwerken hergestellt und weniger für sich, vor allem aber im Gemisch mit Paraffin verwendet wird. Kerzen aus anderen Materialien, wie Wachs, Ceresin, Talg, kommen im Großhandel nur noch wenig vor. Auf weitere Rohstoffe für die Kerzenfabrikation, die als Kerzenmaterial selbst nicht wesentlich sind, sondern nur zur Herbeiführung bestimmter Effekte der Kerzenmasse beigemischt werden, sog. Trübungsmittel, wird noch eingegangen werden. An sich werden an die Kerzenmaterialien folgende Anforderungen gestellt (nach HEFTER, Technologie der Fette und Öle):

1. Die zur Herstellung von Kerzen verwendeten Rohstoffe müssen bei nicht zu hoher Temperatur schmelzen, dürfen auch nicht allzu leicht schmelzbar sein; 2. müssen im geschmolzenen Zustande so dünnflüssig sein, daß sie vom Docht leicht aufgesaugt werden; 3. müssen mit leuchtender Flamme brennen, ohne unangenehme Gerüche und Asche zu hinterlassen; 4. müssen frei sein von jeder, das ruhige Brennen störenden Verunreinigung und 5. von aschegebenden Bestandteilen.

Ausgangsmaterialien. Das älteste der verwendeten Kerzenmaterialien ist das Wachs (s. d.), das teils als ungebleichtes, teils als gebleichtes Wachs verwendet wird; es läßt sich wegen seiner Klebrigkeit schlecht in Kerzenformen gießen, und die Wachskerzen werden deswegen aus ihm teils durch Tauchen oder Angießen hergestellt, teils, wie die sog. Wachsstöcke, endlos gepreßt. Hierbei wird das Wachs durch eine zylindrische Form gedrückt, durch die der zentral geführte Docht läuft. Die Vorrichtung ähnelt der in Bd. V, 342, Abb. 204, wiedergegebenen. Oft mischt man das Bienenwachs aus Ersparnisgründen mit Ceresin, einem Raffinationsprodukt aus

Erdwachs (Bd. IV, 610), das im Gegensatz zum Wachs aber kein Ester, sondern ein Kohlenwasserstoff ist und dem Paraffin nahe steht.

Das Walrat gibt sehr hochwertige Kerzen; wegen seiner Sprödigkeit und seiner Neigung zur Krystallisation wird ihm meist ein Zusatz von Bienenwachs gegeben. Die Walratkerzen trifft man jedoch nur verhältnismäßig selten an. Das gleiche gilt von den Kerzen aus Talg.

Das Stearin, richtiger das Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure (s. unter Fettsäuren, Bd. V, 257), ist eines der wichtigsten Kerzenmaterialien. Das zur Herstellung von Kerzen verwendete Stearin muß möglichst weiße Farbe und hohen Schmelzpunkt haben sowie möglichst aschearm sein; namentlich geringe Mengen Kalk machen sich äußerst störend bemerkbar und können, selbst wenn ihre Menge unter $^1/_{100}$% bleibt, das Stearin unbrauchbar für die Kerzenfabrikation machen (vgl. GRAEFE, *Seifensieder-Ztg.* **1907**, 1107). Da Stearin sehr krystallisationsfähig ist und die Kerzen infolgedessen leicht spröde werden, gibt man dem Stearin einen kleinen Zusatz von Paraffin. Ölsäurereiche Stearine, die schon wegen ihres niederen Schmelzpunktes ungeeignet sind, werden auch aus dem Grunde nicht gern verwendet, weil sie stark zum Vergilben neigen und unangenehm riechen. Je nach der Qualität des Stearins unterscheidet man prima, sekunda und tertia Stearinkerzen.

Noch wichtiger als Rohstoff für die Kerzenherstellung ist das Paraffin (vgl. Bd. **II**, 611). Zur Herstellung reiner Paraffinkerzen ist nur härteres Paraffin geeignet, etwa solches über 50° *Schmelzp.*; die üblichen Paraffinkerzen haben meistens Schmelzpunkte von 52–53°. Weichere Paraffine als solche vom *Schmelzp.* 50° (etwa von 40–50°) werden nur im Gemisch mit größeren Mengen Stearin verarbeitet und bilden die sog. Kompositionskerzen. Ursprünglich enthielten die Kompositionskerzen etwa $^1/_3$ Stearin und $^2/_3$ Paraffin; im Lauf der Zeit bemühte man sich aber infolge der größer werdenden Preisspannung zwischen Stearin und Paraffin, diesen Zusatz zu vermindern, und stellte Kompositionskerzen mit 15% und 20%, ja sogar noch weniger Stearin her. Während die stearinreichen Kompositionskerzen milchweiß aussehen und sich dadurch von den mehr transparenten Paraffinkerzen unterscheiden, zeigen die stearinärmeren Kompositionskerzen eine mit fallendem Stearingehalt wachsende Transparenz, die man sich bemüht, durch andere Mittel, sog. Trübungsmittel bzw. Härtungsmittel, zu verdecken. Als solche dienen Carnaubawachs, Montanwachs, Säureanilide, wie Stearinsäureanilid, Stearinsäure-m-phenylendiamid (*Chem.-Ztg.* **1929**, 674), β-Naphthol, Alkohol und Paraffinöl (vgl. GRAEFE, *Chem.-Ztg.* **1904**, 1144). Von diesen Stoffen zeigen aber nur die wenigsten die wertvolle Eigenschaft des Stearins, dem weicheren Paraffin Stabilität zu verleihen. Am ehesten gilt dies noch von Carnaubawachs und raffiniertem Montanwachs; die übrigen Stoffe sind in dieser Beziehung wertlos und täuschen nur, indem sie dem Gemisch weiße Farbe verleihen, die Anwesenheit von Stearin vor. Vor allem haben in letzter Zeit das β-Naphthol, Benzo-β-naphthol und ähnliche Verbindungen eine gewisse Bedeutung gewonnen, die unter Phantasienamen, wie Hertolan (*I. G.*), Lintrin (R. KAHN, Hamburg), Ceran u. ä., in den Handel kommen. Man darf aber nur geringe Mengen, nicht über 1%, davon nehmen, weil sonst die Kerzen zum Rußen neigen. Etwas Stearin wird außerdem zugesetzt. Solche Kerzen kommen unter verschiedenen Namen, wie Alabasterkerzen u. a., in den Handel. Außerdem verwendet man Mischungen von Paraffin mit 10–15% raffiniertem Montanwachs. Eine solche Kerze stellt z. B. die Wachskompositionskerze der RIEBECKschen Montanwerke dar. Dieser Zusatz ist nicht nur als Trübungsmittel zu bezeichnen, da er ja selbst einen Kerzenstoff darstellt. Diese Art Kerzen zeichnet sich durch eine große Widerstandsfähigkeit gegen den deformierenden Einfluß der Wärme aus, da das raffinierte Montanwachs einen *Schmelzp.* von 75–80° hat.

Ein eigenartiges Trübungsmittel, das aber in Europa nur wenig Verwendung findet, ist die Luft. Wenn man nämlich ein Gemisch von Paraffin mit einer geringen Menge von Stearin (die ev. auch weggelassen werden kann) kurz vor dem

Erstarrungspunkt mit Luft durchpeitscht, so entsteht ein dicker Schaum, den man in die Kerzenform gießen kann. Die Kerzen erhalten dann ein milchweißes Aussehen, vergilben weniger leicht und brennen auch recht gut, da sie weniger leicht ablaufen. Sie sind natürlich infolge ihres Luftgehaltes leichter als normale Kerzen. Besonders in den Vereinigten Staaten werden solche sog. aerated candles viel hergestellt, und sie verdienen auch, daß man bei uns ihrer Herstellung nähertritt.

Außer dem eigentlichen Brennstoff gehören zum Ausgangsmaterial für die Kerzenfabrikation noch die Dochte. Das Dochtgewicht macht etwa 0,3%—0,5% des Gewichts der Kerze aus. Als Docht dient fast ausschließlich geflochtenes Baumwollgarn. Früher verwendete man gedrehte Dochte, die senkrecht in der Flamme standen und von Zeit zu Zeit abgeschnitten werden mußten. Seit man aber die flachen, geflochtenen Dochte verwendet, die CAMBACÈRES eingeführt hat, ist das nicht mehr nötig, da sich die Dochtenden aus der Flamme herausbiegen und verbrennen. Es wird sowohl gebleichtes wie ungebleichtes Baumwollgarn für die Dochte verwendet, ungebleichtes vor allem für Kompositionskerzen, da es billiger ist und seine gelbe Farbe infolge der mangelnden Transparenz der Kerze nicht stört. Das Baumwollgarn muß möglichst rein und frei von anhängenden Stücken der Samenschalen sein. Jeder Docht wird präpariert, d. h. er wird mit Lösungen von gewissen Chemikalien behandelt. Als solche Chemikalien kommen vor allen Dingen in Betracht phosphorsaures Ammonium und Borsäure; auch andere, wie Kaliumchlorid, Salpeter, Borax, salpetersaures Ammonium, sind empfohlen worden. Die Salze des Ammoniums verhindern ein zu schnelles Abbrennen, und die zurückbleibende Phosphorsäure und Borsäure nimmt die geringen Aschebestandteile des Dochtes auf, schmilzt sie in einer Perle zusammen und verhindert so, daß sie in den Kelch der Kerze fallen und dort Ablaufen verursachen. Die Präparation geschieht durch Aufkochen der Dochte mit der Lösung der Chemikalien in Wasser; sehr gut geeignet ist eine Lösung von 0,64 Tl. phosphorsaurem Ammonium, 0,64 schwefelsaurem Ammonium und 0,04 Borsäure in 100 Tl. Wasser. Nach der Präparation wird der Docht in Zentrifugen abgeschleudert und unter häufigerem Wenden getrocknet, damit die dem Docht anhaftende Lösung sich nicht nach unten zieht und eine ungleichmäßige Präparation, die sich wieder nachteilig beim Brennen äußern würde, herbeiführt. Die größeren Fabriken sind dazu übergegangen, ihre Dochte nicht nur allein zu präparieren, sondern auch selbst zu flechten. Hierzu dienen Dochtflechtmaschinen. Die Baumwollgarne sind hier auf Spulen gewickelt, die auf der Grundplatte der Maschine Bewegungen etwa wie eine 8 ausführen, wobei sie sich gegenseitig überschneiden und so den Docht flechten. Es werden gewöhnlich Dochte von 15 Fäden bis 50 Fäden verwendet, je nach der Dicke der Kerzen.

Die meisten hergestellten Kerzen sind reinweiß, ein gewisser Teil, namentlich aber Christbaumkerzen, werden auch gefärbt, und so sind die Farbstoffe auch mit unter die Ausgangsstoffe der Kerzenfabrikation zu rechnen. Früher verwendete man anorganische Farben, die natürlich den Nachteil hatten, daß sie sich als unverbrennlich am Docht ansetzten und schlechtes Brennen der Kerzen herbeiführten. Jetzt werden fast ausschließlich Teerfarbstoffe verwendet, meist solche der Triphenylmethanreihe und Phthaleine, so z. B. Viktoriablau, Brillantgrün, Rhodamin 6 G und B. Zum Gelbfärben dient das sehr lichtechte Chinolingelb. Diese Farben sind an sich noch nicht in Paraffin löslich und werden daher vorher erst in Stearin oder in Alkohol aufgelöst und der Kerzenmasse zugegeben. In neuerer Zeit gibt es aber eine ganze Anzahl Farbstoffe, die direkt in Mineralölen und mithin auch in Paraffin löslich sind und von der *I. G.* unter dem Namen Ceresfarben in den Handel gebracht werden. Wesentlich ist, daß die Farbstoffe beim Liegen der Kerzen nicht verbleichen, weil viele Kerzen, wie z. B. die Baumkerzen, auf Vorrat gearbeitet werden müssen, da sie alle zu Weihnachten gebraucht werden und infolgedessen lange

liegen. Ölsäurereiche Stearine sind möglichst für gefärbte Kerzen nicht zu verwenden, da sie das Ausbleichen beschleunigen. Die zur Kerzenherstellung benötigten Farbstoffmengen sind sehr gering und betragen nur Hundertstel von Prozenten. Es gibt auch Kerzen, die nicht in der ganzen Masse durchgefärbt sind, sondern nur einen farbigen Überzug tragen. Man stellt solche Kerzen dadurch her, daß man weiße Kerzen in gefärbtes geschmolzenes Kerzenmaterial kurz eintaucht, was man nach Wunsch wiederholen kann, und ihnen so einen bunten Überzug von verschiedener Färbung gibt. Kerzen mit Verzierungen, mit Abziehbildern u. dgl. werden aus schon vorher gegossenen oder getauchten Kerzen durch Handarbeit bereitet.

Herstellung. Diese geschieht jetzt fast ausschließlich in Kerzengießmaschinen. Das Kerzenmaterial gelangt entweder direkt in geschmolzenem Zustande aus den Paraffinfabriken, denen Kerzengießereien angegliedert sind, in die Kerzenfabrik, oder es wird dort aus festem Material erschmolzen. Das Aufschmelzen geschieht in großen Bottichen. Paraffin, dem schon Stearin zugesetzt ist, oder reines Stearin darf nicht mit Eisen oder Kupfer in Berührung kommen, da sich damit gefärbte Salze bilden. Gut eignen sich hierfür Nickel-, Zinn-, Aluminium- oder Magnaliumgefäße; auch emaillierte Stahlbehälter werden verwendet. In seltenen Fällen ist das Kerzenmaterial gleich fertig zum Guß. Stearin wird, wie schon erwähnt, mit etwas Paraffin versetzt, um seine Krystallisationsfähigkeit zu vermindern. Umgekehrt erhalten auch reine Paraffinkerzen, namentlich im Sommer, einen Zusatz von geringen Mengen Stearin, da sie sich dann leichter aus den Formen lösen. Material für Kompositionskerzen wird durch Mischen wechselnder Mengen Paraffin und Stearin oder auch raffiniertem Montanwachs erzeugt.

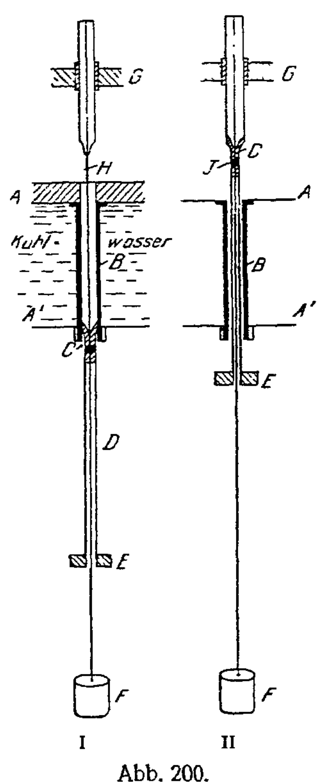


Abb. 200.
Schema der Kerzengießmaschine.

Den Kerzenmaschinen wird in der Regel das geschmolzene Kerzenmaterial in Gießkannen zugetragen. Es sind auch Versuche gemacht worden, von den Behältern das Kerzenmaterial direkt durch Leitungen zu den Kerzenmaschinen zu führen, teilweise unter automatischer Abmessung der Materialmengen, die jeweils für einen Guß nötig sind, doch muß hier natürlich Sorge dafür getragen werden, daß bei Pausen oder Stillstand des Betriebs das Material in den Leitungen nicht erstarrt. Die Kerzengießmaschinen bestehen aus großen eisernen Kästen, in die die Kerzenformen einmontiert sind. Die prinzipielle Arbeitsweise einer Kerzenmaschine sei an dem schematischen Schnittbilde (Abb. 200) gezeigt.

A und *A'* ist die obere und untere eiserne Wand der Kerzenmaschine; in ihr befindet sich die Kerzenform *B*, bestehend aus einer Legierung von Zinn, Blei und etwas Wismut. Die Kerzenform zeigt ein hochglänzendes Innere, da sie über einen blankpolierten eisernen Dorn gegossen wurde. Sie ist durch Gummidichtungen oben und unten gegen die Wand des Formenkastens abgedichtet, damit beim Kühlen der Formenkasten der Kerzenmaschine mit Wasser dieses nicht austritt. In der Kerzenform ist ein Kolben *C* (Piston) und Kolbenrohr *D* auf und ab beweglich, der von einem Kolbenträger *E* gehalten wird. In der Stellung I befindet sich der Kolben im unteren Ende der Kerzenform, die er dicht verschließt. Durch den Kolbenträger, das Kolbenrohr und den Kolben hindurch geht der Docht *H*, der einem Dochtknäuel oder einer Dochtspule *F*, die im unteren Teil der Kerzenmaschine ruht, entnommen wird und endlos, soweit der Dochtknäuel langt, nachgezogen wird. Über der Kerzenmaschine befindet sich eine Klammer *G*, in die die Kerzen vom fertigen Guß eingeklemmt sind und so den Docht in zentraler Lage zum Innern der Kerzenform halten. Die ganze Maschine wird vor dem Guß durch Einleiten von Dampf angewärmt, damit die flüssige Kerzenmasse nicht sofort in der Form erstarrt und Luftblasen, die beim Eingießen mitgerissen werden und der Kerze ein löcheriges Aussehen geben würden, Zeit zum Entweichen finden. Es wird auf den oberen Boden *A* der Kerzenmaschine nunmehr das Kerzenmaterial gegossen, das sofort die Kerzenformen

ausfüllt; man gießt etwa noch 1–2 *cm* mehr auf, als zur Ausfüllung der Formen nötig ist, da das Kerzenmaterial beim Erstarren sich beträchtlich kontrahiert (vgl. GRAEFE, *Chem. Rev. Fett- & Harz-Industrie* **1910**, 3). Es wird nun in den Formenkasten nach Abstellen des Dampfes Kühlwasser eingeleitet, u. zw. erst warmes, schon einmal gebrauchtes Wasser, um die Formen vorzukühlen, und dann kühleres Wasser. Nach $^{1}/_{4}$–$^{3}/_{4}$ h, je nach der Stärke der Kerzen, ist die Masse so weit abgekühlt, daß sie aus den Formen durch die Kolben herausgestoßen werden kann (s. Stellung II der Kerzenmaschine). Man zerschneidet mit einem 3eckigen Messer den Docht, der die (Abb. 200, I) in dem Klemmer befindliche Kerze noch mit der frischgegossenen Kerze verbindet, klappt den Klemmer in die Höhe und entfernt mit einer breiten Schaufel den noch weichen, aber schon erstarrten Aufguß. Dann wird der Pistonträger durch ein Zahnrad in die Höhe gewunden; dabei stößt der Kolben die Kerze aus der Form heraus und in die Klammer hinein, die man inzwischen von den früher gegossenen Kerzen befreit und wieder heruntergeklappt hat. Die Kerze wird durch Umdrehen eines Hebels in diesen Klammern festgeklemmt, der Kolben wieder herabgelassen, wobei der Docht, der durch die darüber befindliche Kerze genau zentriert ist, sich durch die Gummidichtung *J* im Kolben zieht, die das Durchlaufen des geschmolzenen Kerzenmaterials durch den Kolben verhindert. Sobald der Kolben wieder in die tiefste Stellung in der Kerzenform herabgelassen ist, ist die Maschine fertig zum neuen Guß. Das Aufwinden der Kolben erfordert natürlich trotz der Zahnradübersetzung beträchtliche Kraftanwendung, da 100–200, manchmal bis 500 Kerzen aus ihren Formen loszulösen sind. Die Träger für die Kolben müssen sehr standhaft gebaut sein, um diesem hohen Druck Widerstand zu leisten, und brechen dennoch manchmal durch. Teils an diesen Schwierigkeiten, teils auch daran, daß mit vermehrter Anzahl der Kerzenformen die ganze Maschine unübersichtlicher und weniger leicht zugänglich wird, ist es bis jetzt gescheitert, größere Maschinen als für 500 Stück herzustellen. Ein Arbeiter kann 3–4 Maschinen bedienen, und bei einer Temperatur des Kühlwassers von 12–13° liefert eine Maschine bei einer Kerzenstärke von 12 *mm* Durchmesser 3–4 Guß die Stunde, 20–22 *mm* Durchmesser 2 Guß die Stunde; bei starken Kerzen 3 Guß in 2 Stunden.

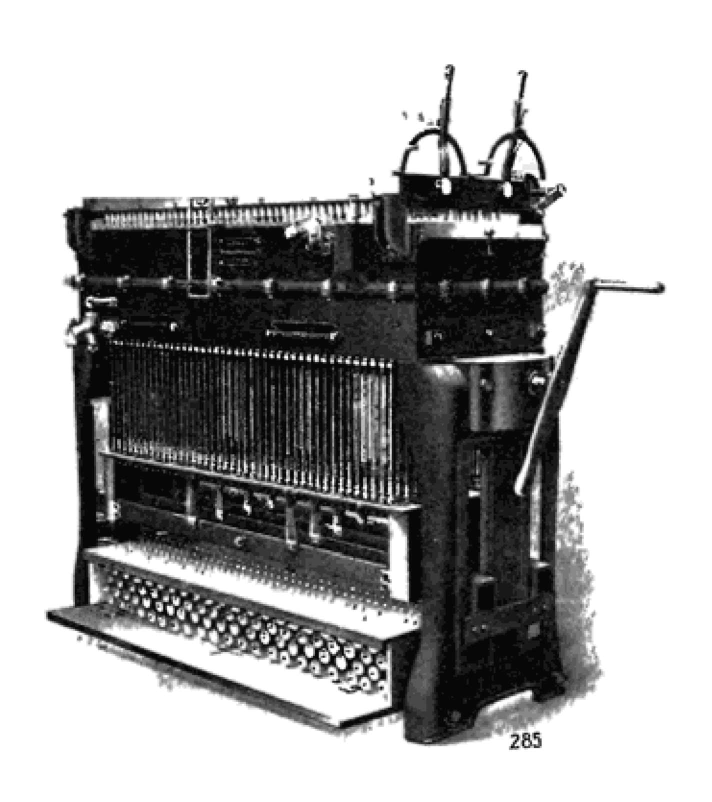


Abb. 201.
Kerzengießmaschine von R. WUNSCHMANN, Leipzig-Plagwitz.

Eine kleine Handgießmaschine, die mehr für die Hausindustrie bestimmt ist, stellt die kleine Kerzengießmaschine Champion dar, die von der Firma PETER KOCH in Köln-Nippes gebaut wird (*D. R. P.* M 728 925) und deren Konstruktion aus der Abb. 202 hervorgeht. Abb. 201 stellt eine Kerzengießmaschine mit etwa 360 Formen dar.

Ganz große Kerzen, wie Altarkerzen, werden in der Regel einzeln gegossen, da einmal der Bedarf für solche Kerzen nicht sehr groß ist und die Maschinen außerordentlich groß und hoch sein müßten.

Die Kerzen, wie sie die Maschine verlassen, sind noch nicht fertig zum Versand. Einmal sind nicht alle gleich lang, da geringe Unterschiede vorhanden sind, je nachdem der Kolben mehr oder weniger tief in die Kerzenform hineinragte. Die Dochtenden am Fuß der Kerzen sind ferner durch die Abstechschaufeln nicht glatt abgeschnitten, sondern einfach zur Seite gedrückt und geben der Kerze ein unschönes Aussehen. Deshalb wird die Kerze erst gestutzt, was einfach durch Abschneiden eines Stückes von etwa 1–2 *cm* vom unteren Ende der Kerze geschieht. Das Abschneiden kann entweder maschinell oder auch mit der Hand erfolgen, das letztere ist der häufigste Fall. Das Einstellen der Kerzen auf gleiche Größe beim Stutzen geschieht durch Stutzladen, Kästen, die durch ein verstellbares Quer-

brett geteilt und wie die Brotschneidemaschinen gebaut sind. Außerdem kommt es vor, daß noch mehr von der Kerze abgeschnitten wird, um besonderen Wünschen der Kundschaft hinsichtlich der Größe Rechnung zu tragen. Die beim Stutzen entstehenden Abfälle werden natürlich wieder aufgeschmolzen und wandern in den Betrieb zurück, sind aber hinsichtlich der Farbe nicht gleichwertig mit dem frischen Kerzenmaterial, da sie durch die Berührung mit dem Eisen der Kerzenmaschine etwas verfärbt sind; sie werden deshalb nach Maßgabe ihres Entfalls dem frischen Kerzenmaterial beigemischt. Starke Kerzen werden manchmal noch am Ende zugespitzt, was durch rotierende Messer nach Art der Bleistiftspitzer geschieht. Die Kerzen sind dann am Fuß konisch, damit sie besser in den Leuchter hineinpassen. Stearinkerzen werden manchmal noch poliert, was mechanisch durch Reiben mit wollenen Tüchern geschieht. Ferner erhalten manche Kerzen noch einen Aufdruck, sei es den Aufdruck des Fabrikanten oder des Zwischenhändlers, in manchen Fällen auch den des Großkäufers, um Diebstähle zu verhindern. Das Versehen der Kerzen mit Aufdruck geschieht dadurch, daß man sie gegen eine metallene Form anpreßt, die mit Dampf geheizt wird; schließlich werden die Kerzen noch verpackt. Sie werden entweder lose in Kisten eingeschichtet, meist aber erst in Kartons verpackt. Das Gewicht der Kartons ist jetzt gesetzlich vorgeschrieben; es kommen Packungen mit 250, 333 ($^1/_3$ *kg*) und 500 *g* in den Handel; dabei muß das Reingewicht der Packungen zumindest 225, 305 oder 470 *g* betragen; der Rest entfällt auf die Verpackung.



Abb. 202. Handgießmaschine von PETER KOCH in Köln-Nippes. Maschine geoffnet und gedochtet, zum Schließen bereit.

Es gibt sehr verschiedene Kerzenformen, nicht allein der Größe, sondern auch der Oberfläche der Kerze nach. Es gibt glatte, geriffelte und gewundene Kerzen. Die gebräuchlichsten Kerzen sind bei den glatten Kerzen die, von denen 6 oder 8 Stück auf $^1/_2$ *kg* gehen, sog. 6er und 8er Kronenkerzen, und bei den gerieften Kerzen solche, bei denen 6 oder 8 Stück 330 *g* wiegen, die sog. deutschen 6er oder 8er Kerzen. In der Größe der Kerzen bestehen außerordentliche Unterschiede. Es gibt Kerzen, die 1—2 *kg* wiegen, von den Monstrekerzen für rituelle Zwecke abgesehen, und solche, von denen 300 Stück auf 1 *kg* gehen.

Untersuchung. Die Prüfung der hauptsachlichsten Ausgangsmaterialien, wie Stearin und Paraffin, ist unter den betreffenden Abschnitten (s. Fettsauren, Bd. V, 257, und Braunkohlenschwelerei, Bd. II, 623) schon geschildert. In der Kerzengießerei ist haufig die Aufgabe gestellt, aus 2 verschiedenen hochschmelzenden Paraffinen ein solches von bestimmtem Schmelzpunkt herzustellen, z. B. aus einem Paraffin von 40° und einem von 55° ein solches von 53°; dies geschieht nach der Formel: $\frac{f\,a + f'\,b}{a+b}$; f und f' bedeuten hier die Schmelzpunkte der einzelnen Sorten, a und b die angewandten Mengen, also z. B. 4 Tl. von 55 und 2 Tl. von 49 würden ergeben:

$$\frac{4\cdot 55 + 2\cdot 49}{4+2} = \frac{220+98}{6} = 318:6 = 53^0.$$

Bei Gemischen von Stearin und Paraffin stimmt das nicht, da hier nach dem RAOULTschen Gesetz ein Sinken des Schmelzpunktes stattfindet, das etwa bei gleichen Teilen der Komponenten sein Maximum erreicht. Daß sich Paraffine ohne Erniedrigung des berechneten Schmelzpunktes zusammen mischen lassen, also der Schmelzpunkt eine rein additive Eigenschaft ist, erklärt sich daraus, daß die Paraffine isomorph sind und Mischkrystalle bilden konnen. Über das Sinken der Schmelzpunkte von Gemischen von Paraffin und Stearin gibt beifolgende graphische Aufstellung (Abb. 203, S. 550) Aufschluß, die von GRAEFE an Hand von Gemischen aus Paraffin und Stearin in der Praxis ermittelt wurde (*Chem.-Ztg.* **1904**, 1144; *Braunkohle* **1904**, 111). Bei anderen Härtungsmitteln wieder, wie z. B. raffiniertem Montanwachs, Stearinsaureanilid, laßt sich der scheinbare *Schmelzp.* des Gemisches, weil

ein großer Teil des Zusatzes vor dem Erstarren des Paraffins auskrystallisiert, nicht vorher berechnen. Hier muß man empirisch feststellen, welchen *Schmelzp.* oder vielmehr Erstarrungspunkt man erzielt und wie weit man mit dem Zusatz zur Erreichung des beabsichtigten Zweckes gehen will. Einer der Gründe, warum man Stearin dem Paraffin vorzog, trotzdem an sich Paraffin wesentlich mehr Licht gibt, da es keinen nutzlosen Sauerstoff enthält wie Stearin, war der, daß Stearinkerzen stabiler sind als Paraffinkerzen, d. h. sich in der Wärme nicht leicht biegen. Man gibt deswegen auch unter sonst gleichen Umständen demjenigen Paraffin den Vorzug, das sich in der Wärme am stabilsten verhält; denn gleichschmelzende Paraffine brauchen deswegen noch nicht gleich an Stabilität zu sein, da hierbei die Zusammensetzung der Paraffine eine Rolle spielt (*Chem.-Ztg.* **1904**, 1144). Man prüft die Paraffine, indem man Kerzen daraus gießt und sie bei bestimmter Temperatur, waagrecht eingespannt, sich selbst überlaßt. Natürlich mussen die zu vergleichenden Kerzen auch die gleiche Form haben. Bei solchen Prufungen bedient sich der Verfasser in der Regel der sog. deutschen Achterkerzen, von denen 8 auf $^1/_3$ *kg* gehen, die etwa 22 *cm* lang, an der Spitze 16 *mm* und am Fuß 18 *mm* stark sind. Die Kerzen werden bei 25° 1ʰ waagrecht am Fuß eingespannt und sich selbst überlassen; es wird dann beobachtet, in welchem Maße sie sich verbiegen. Es sind Versuche gemacht worden, die Stabilität von Paraffin durch Zusatz von hochschmelzenden Stoffen zu erhöhen, wie im Eingang dieser Abhandlung geschildert wurde, teils mit, teils ohne Erfolg. Vollstandig zwecklos in dieser Hinsicht sind Zusätze, die nur eine weiße Farbe der Kerze herbeifuhren, ohne ihre Stabilität zu erhohen, wie z B. Alkohol, Naphthalin u. dgl. Man prüft auf solche Zusatze wie folgt: man erwärmt die Kerze eine Zeitlang etwas über den in einem SHUKOFF-Apparat (Bd. III, 624, Abb. 265) festgestellten *Schmelzp.* und preßt dann ab; dabei bleiben, falls Montanwachs, Stearinsäureanilide oder andere Säureamide zugegen sind, die Zusatze als hochschmelzend zurück. Erweist sich dieser Ruckstand als stickstoffhaltig, so handelt es sich um Saureamide oder Anilide, da sowohl Stearin wie Paraffin an sich stickstofffrei sind, ebenso Montanwachs oder Carnaubawachs; ob es sich um Montanwachs oder Carnaubawachs handelt, muß die Prüfung der Schmelzpunkte nach mehrmaliger Krystallisation des Rückstandes aus Lösungsmitteln ergeben. β-Naphthol ist gleichfalls als Zusatz zum Paraffin vorgeschlagen und angewendet worden; es verrat sich einmal schon durch seinen Geruch. Durch Schütteln der geschmolzenen Kerzenmasse in der Warme mit Natronlauge wird β-Naphthol ausgelöst und erteilt der wässerigen Lösung blaue Fluorescenz; diese Lösung gibt, mit Diazobenzolchloridlösung versetzt, eine rote Färbung. Ceresin wird durch fraktionierte Fällung einer Schwefelkohlenstofflösung der Kerzenmasse mit Äther-Alkohol ermittelt (vgl. *Chem.-Ztg.* **1903**, 240). Spiritus als Trubungsmittel liegt vor, wenn die Kerze beim Erwarmen und Durchblasen von Luft wesentlich an Gewicht einbüßt, da die üblichen Kerzenmaterialien bei der Temperatur des Dampfbades so gut wie nicht fluchtig sind. Paraffinöl schließlich bewirkt, daß die Kerzen sich fettig anfühlen und Öl an das zum Einhüllen benutzte Papier abgeben. Schließlich hat man versucht, durch Beimischung von Luftblasen bei einer Temperatur etwas über dem *Schmelzp.* die Kerzenmasse zu trüben; das Mittel ist recht wirksam (vgl. *Seifensieder-Ztg.* **1913**, 1089); solche Kerzen verraten sich durch ihr geringes *spez. Gew.*

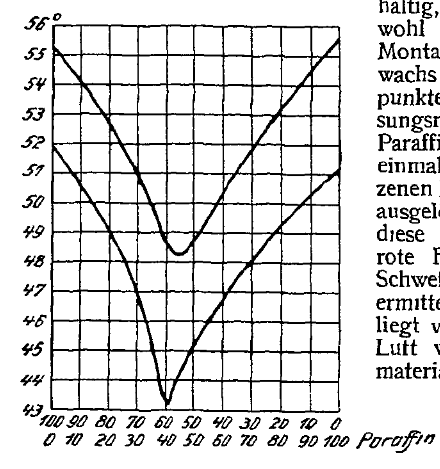


Abb. 203. Schmelzpunktkurven von Paraffin-Stearin-Gemischen nach GRAEFE.

Wichtig ist natürlich die Prüfung der Brennfahigkeit der Kerze. Es ist hierbei nicht angängig, die Kerze auf einmal abzubrennen, da hierbei die meisten Kerzen gut brennen, sondern erforderlich, die Kerze öfters auszulöschen und dann wieder anzuzunden. Verzehrt sich nämlich beim Wiederanzunden der Docht zu sehr, so kann er das geschmolzene Kerzenmaterial nicht vollstandig aufsaugen, und die Kerze beginnt zu laufen. Man kann dieses Verzehren des Dochtes durch stärkere oder schwächere Praparation in gewissen Grenzen beeinflussen. Wichtig ist die Bestimmung des Stearinsäuregehalts, der schon weiter oben erwähnt wurde. Diese Ermittlung geschieht durch Titration der Kerzenmasse. Man nimmt bei stearinreichen Kerzen, wie Kompositionskerzen, etwa 2 *g*, bei stearinarmen, wie gewöhnlichen Paraffinkerzen, 10 *g*, versetzt mit 25 *cm*³ Alkohol, kocht auf, setzt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung als Indicator zu und titriert mit einer alkoholischen Lauge, die 21,2 *mg* Ätzkali in 1 *cm*³ enthält. Jedes Kubikzentimeter dieser Lauge entspricht erfahrungsgemaß 0,1 *g* der gewöhnlich verwendeten Fettsauren, und die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter gibt bei 10 *g* Einwaage gleich die Prozente Stearin an. Bei Verwendung von anderen Trübungs- oder Stabilisierungsmitteln als Stearin, wie z. B. Montanwachs, stimmt diese Prüfung natürlich nicht. Hier ist es am besten, die Säurezahl des jeweils verwendeten Montanwachses zu ermitteln und aus der Säurezahl der Kerzenmasse dann den Gehalt zu berechnen. Die Leuchtkraft der Kerzen wird durch Photometrieren bestimmt, d. h. durch Vergleichung entweder der Kerzen untereinander oder besser durch Vergleichung mit der Normal-HEFNER-Lampe, die mit Amylacetat gespeist wird. Die Leuchtkraft von Paraffinkerzen und Stearinkerzen verhält sich bei gleichem Materialverbrauch etwa wie 1 : 0,8 – 0,9. Paraffinkerzen geben also wesentlich mehr Licht als Stearinkerzen. Kompositionskerzen stehen etwa in der Mitte zwischen beiden. Der Stundenverbrauch von verschiedenen Paraffin- und Kompositionskerzen betrug nach Versuchen des Verfassers bei der kleinsten marktgängigen Kerze 5,4 *g*, die Lichtstärke 0,8 *HK*. Über weitere Prüfung von Kerzen und Kerzenmaterialien, wie auf Lichtbeständigkeit des Paraffins, Lichtbeständigkeit der zum Färben der Kerzen verwendeten Farbstoffe, Prüfung der Dochte, Prüfung der Präparation u. dgl., muß auf Spezialwerke verwiesen werden (vgl. Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie von GRAEFE, 2. Aufl. S. 75 – 101).

Wirtschaftliches. Die bei weitem größere Menge von Kerzen wird von Fabriken erzeugt, die die Kerzenmaterialien selbst herstellen, also von Paraffin- und Stearinfabriken. Zu den größten Paraffin-Kerzenfabriken zählen die RIEBECKschen MONTANWERKE und die WERSCHEN-WEISSENFELSER BRAUNKOHLENVERWERTUNGS A.-G. in Deutschland, von Stearinkerzenfabriken die Kerzenfabrik von MOTARD, Spandau-Sternfeld. Außerdem gibt es noch eine größere Anzahl kleinerer Arbeitsstätten. In England sind die größten Kerzenfabriken die PRICE PATENT CANDLE FABRIK in London und die Kerzenfabriken der schottischen Schieferschwelereien in Broxsburn, die das Paraffin aus dem Schieferteer (s. Schieferöl) gewinnen. In Amerika hat die STANDARD OIL Co. an verschiedenen Plätzen Kerzenfabriken, so eine größere in Queens County bei New York, in Rangoon die BURMA OIL Co. eine solche.

Die gesamte Menge der in Deutschland hergestellten Kerzen kann vielleicht auf 20000–30000 *t* veranschlagt werden. Genaue Zahlen sind wegen der großen Anzahl kleinerer Betriebe schlecht zu erhalten.

Die Kerzen werden entweder in Paketen zu $^1/_3$ oder $^1/_2$ *kg* verpackt oder lose in Kisten. Die Lieferung von Haushaltkerzen erfolgt im allgemeinen in Originalkisten von 25 *kg*, die von Baumkerzen in Kisten von 12,5 *kg*. Die letzten Preise 1929 waren für Paraffinkerzen (sog. deutsche Kerzen): 80 RM. für 100 *kg*; Stearin-Kompositionskerzen: 125–170 RM., je nach dem Stearingehalt. Kerzen, die mit Hilfe von Trübungsmitteln aus Paraffin hergestellt werden, z. B. mit Hertolan, und die aussehen wie Kompositionskerzen, kosten etwa 95 RM. für 100 *kg*, darunter zählen z. B. die sog. Alabaster-Kerzen. Wachskompositionskerzen, mit gebleichtem Montanwachs hergestellt, kosten 110 RM. je 100 *kg*. Christbaumkerzen bedingen einen Aufschlag von 15–20 RM. für 100 *kg*, je nach Größe und Form. Der Preis versteht sich ab Fabrik. Der gegenwärtige Preis für ausländisches Kerzenparaffin ist $ 10,50 für 100 *kg*, frei deutscher Hafen. Dazu kommen noch 13 RM. Zoll. Gebleichtes Montanwachs kostet 190 RM. für 100 *kg*.

Literatur: K. BRAUN, Die Fette und Öle sowie die Seifen- und Kerzenfabrikation. Berlin 1926. – A. ENGELHARDT, Handbuch der praktischen Kerzenfabrikation. 2. Aufl. Von A. GANSWINDT. Wien und Leipzig 1920. – ED. GRAEFE, Die Braunkohlenteerindustrie. Halle, 2. Aufl. 1922; Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie. Halle, 2. Aufl. 1923; Die Kerzenfabrikation in „Die Schwelteere, ihre Gewinnung und Verarbeitung" von SCHEITHAUER. Leipzig, 2. Aufl. 1922. – W. HACKER, Handbuch der Kerzenfabrikation. Meißen 1920. – G. HEFTER, Technologie der Fette und Öle. Berlin 1920. S. 812–975. – SCHEITHAUER, Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schwelkohlen, Schiefer u. s. w. sowie die Herstellung der Kerzen und des Ölgases. Braunschweig 1895.

E. Graefe.

Kienöl s. Bd. VI, 189.

Kieselfluorwasserstoffsäure s. Bd. V, 411.

Kieselsäure s. Siliciumverbindungen.

Kinetische Gastheorie. Die kinetische Theorie der Gase, welche schon 1740 von DANIEL BERNOULLI aufgestellt, 1856/57 von KRÖNIG und von CLAUSIUS neu begründet, von CLAUSIUS, MAXWELL, BOLTZMANN, O. E. MEYER, VAN DER WAALS u. a. ausgebaut worden ist, nimmt an, daß die kleinsten Teile der Gase in steter lebhafter Bewegung sind, und leitet aus dieser Vorstellung die bekannten Eigenschaften der Gase ab. Indem sie die Gesetze des Stoßes elastischer Körper auf die Energie der fortschreitenden und der inneren Bewegung der Gasmoleküle anwendet, ergeben sich zwanglos das BOYLEsche Gesetz, die AVOGADROsche Regel und des weiteren mathematische Ausdrücke für die spezifische Wärme, das Diffusionsvermögen, die innere Reibung und die Wärmeleitung, welche unserer Erkenntnis zum Teil neue Wege geöffnet haben.

Literatur: EUCKEN, Lehrbuch der Chemischen Physik. Leipzig 1930. – A. BYK, Einführung in die kinetische Theorie der Gase. Leipzig 1910. – BOLTZMANN, Gastheorie. Leipzig 1895–1898. *K. Arndt.*

Kitonechtfarbstoffe (*Ciba*) sind lichtechte saure Wollfarbstoffe von gutem Gleichfärbevermögen, besonders für Mischfarben.

So finden Kitonecht-gelb 3 G, 3 GN, RN, -orange G, 2 R, -rot BL, GL, R und -lichtrot 4 BL in Mischung mit Neolanblau 2 G oder Alizarinsaphirblau CB, CR, G Verwendung zum Färben lichtechter Modefarben auf Wollgarn und -stück. *Ristenpart.*

Kitonfarbstoffe (*Ciba*) sind saure Wollfarbstoffe, hauptsächlich für tiefe Farben.

So Kiton-blau N, 2 RN; -gelb SR, G, GG, S, 1907, dem Chinolingelb nahestehend (unter Verwendung von β-Naphthylamin statt Anilin, Bd. III, 202); 3 RL, 1928; -rot G und 6 B, 1912; -violett 12 B, 1907. *Ristenpart.*

Kitte sind technische Präparate, die teils zur dauerhaften festen Vereinigung einzelner Teile von Gebrauchs-, Luxusgegenständen oder Arbeitsstücken dienen (Verbindungskitte), teils zur Ausfüllung von Löchern, Rissen, Sprüngen oder Vertiefungen bei ihnen bestimmt sind (Füllkitte). Von den Klebstoffen, die gleichfalls zur festen Verbindung von Materialien derselben oder verschiedener Art

verwendet werden, unterscheiden sich die Kitte dadurch, daß sie an sich keine Klebstoffe sind und nur zum Vereinigen von Flächen geringerer Ausdehnung gebraucht werden. Zu den Kitten zählen auch die Siegellacke, Brauerpeche, elektrotechnischen Vergußmassen, Spachtelmassen und das Baumwachs.

Man pflegt die Kitte gewöhnlich nach ihren hauptsächlichen oder charakteristischen Bestandteilen einzuteilen. LEHNER führt z. B. 12 Kittgruppen dieser Art an: Öl-, Harz-, Kautschuk- und Guttaperchakitte, Leim- und Stärkekitte, Casein- und Kleberkitte, Wasserglas-, Glycerin-, Kalk-, Gips- und Eisenkitte, Schmelzkitte, Zinkoxychlorid- und Magnesiakitte. Nach BREUER werden die Kitte bezüglich ihrer Anwendungs- oder Wirkungsweise in folgende 3 Gruppen eingeteilt: Schmelzkitte (die bei gewöhnlicher Temperatur fest und erst durch Erwärmen verwendbar sind), Abdunstkitte (Lösungen fester Stoffe in einer leicht verdampfenden Flüssigkeit, die nach dem Verdunsten erstere als harte Bindeschicht zurückläßt) und Reaktionskitte (teigartige Mischungen, die infolge chemischer Umlagerungen gewisser Bestandteile rasch erhärten und fest werden). W. NAGEL und J. GRUSS (Wissenschaftl. Veröffentl. aus dem SIEMENS-Konzern, Bd. VI, 2. Heft [1928]) gruppieren die Kitte und Vergußmassen in solche, deren Abbinden und Erhärten auf einer chemischen Reaktion beruhen: Zinkoxychloridkitt, Magnesiumoxychloridkitt, Gipskitte, Kalkkitte, Öl-, Casein-, Leim- und Wasserglaskitte, und solche, deren Erhärten auf physikalischer Grundlage beruht: Naturharz-, Kunstharz-, Cellulosekitte, Bakelit, Glyptal.

In ihrer äußeren Beschaffenheit sind die Kitte meist sehr zähe, pastenförmige Massen, auch dicke, viscose Flüssigkeiten oder feste harz- oder pechartige Produkte (Schmelzkitte). Während die dickbreiigen Kittmassen erst kurz vor ihrer Anwendung hergestellt werden, da sie infolge chemischer Reaktionen einzelner Bestandteile nach kurzer Zeit erstarren und erhärten, daher keine längere Aufbewahrung vertragen, sind die zahflüssigen Kitte, welche organische Stoffe gelöst oder in kolloidaler Form enthalten, in gut verschließbaren Gefäßen, Tuben u. s. w., meist aufbewahrungsfähig; von unbegrenzter Haltbarkeit sind die heiß zu verwendenden Schmelzkitte. Je nach ihrem Verwendungszweck sind die Kitte sehr mannigfaltig zusammengesetzt. Die heterogene Art ihrer Komponenten, die teils die Bindewirkung ausüben, teils als härtende Füllstoffe, teils als Lösungs- oder Dispergierungsmittel zugesetzt sind, ist aus den folgenden Kittvorschriften ersichtlich.

Die wichtigsten Eigenschaften eines brauchbaren Kittes sind: Rasche Abbinde- bzw. Erhärtungs- und Verarbeitungszeit, d. i. nach W. NAGEL und J. GRÜSS (a. a. O., Bd. VII, 1. Heft [1928]) die zwischen dem Abbinden und Erhärten liegende Zeit, ferner genügende Haftfestigkeit (Bruch- und Reißfestigkeit) und bei besonderen Kittarten eine Widerstandsfähigkeit nach bestimmten Richtungen, z. B. gegen Hitze, Feuchtigkeit, chemische Einflüsse, Öle u. s. w.

Die Kittwirkung der bei ihrem Gebrauche meist dickflüssigen oder breiformigen Kittmassen besteht bei kolloiden Kittgemischen entweder in einem Abdunsten des Lösungs- oder Dispergierungsmittels und stärkerer Adhäsivwirkung des zurückbleibenden Kolloids, zum Teil auch unter Mitwirkung des zu verkittenden Materials, oder bei Schmelzkitten in dem beim Wiedererstarren des vorher geschmolzenen Kittes eintretenden, beträchtlich vergrößerten Haftvermögen oder bei breiartigen Kittmassen in der durch chemische Umsetzungen einzelner Kittbestandteile erfolgten Bildung harter, stark bindender Massen (z. B. Bleiglycerate, Metallinoleate, Metallresinate, Doppelsilicate, Silicofluoride u. s. w.) oder in der Bildung derartiger Massen unter Mitwirkung des zu verkittenden Materials durch chemische Reaktion einzelner Kittbestandteile.

Uber die Bleiglatte-Glycerin-Kitte, ihre Mischungsverhaltnisse und ihr chemisches Verhalten, liefern außer W. NAGEL und J. GRUSS weitere Beitrage O. KALLAUNER und J. POSPISIL (Trans. ceramic. Soc. **26**, 91 [1927]) sowie H. STÄGER (*Ztschr. angew. Chem.* **42**, 370 [1929]). Nach STÄGER gibt das Bleioxyd mit der geringsten Olzahl die beste Festigkeit bei einer Mischung von 3 *PbO* : 1 Glycerin, das Oxyd mit der hochsten Olzahl bei 1 *PbO* : 1 Glycerin Die Erhartung erfolgt zuerst unter Hydratisation des *PbO* und dann durch Bildung optisch aktiver Glyceride.

Zur Kittherstellung im großen dienen Trockeneinrichtungen und Mahlmühlen mit Siebvorrichtungen für mineralische Rohstoffe, Zerkleinerungsmaschinen für Harze, Asphalt, Pech u. s. w., Kessel zum Ölkochen und Schmelzen der Harze, Mischwerke, insbesondere Knetmaschinen und Kittkollergänge, letztere häufig mit nur einem Läuferstein, sowie Formgebungsapparate. Zur Herstellung des am meisten gebrauchten Kittes, des Glaserkittes, wird völlig trockene, staubfein gemahlene Schlämmkreide mit der zur Bildung eines steifen Breis erforderlichen Menge Leinöl oder Leinölfirnis in Knetmaschinen oder auf Kollergängen gemischt. Außer Leinöl oder Firnis verwendet man auch Firnisersatz, ev. Lacksatz oder Kittöle (Kittfette), die meist Mischungen von Harz, Mineralöl und Wollfett sind. Den fertigen Kitt läßt man einige Zeit lagern, worauf er meist noch einmal durchgearbeitet wird. Seine Aufbewahrung geschieht gewöhnlich durch Einschlagen in Ölpapier oder in verlötbaren Blechbüchsen. Das in feuchtkühlen Kellern gelagerte Material wird vor dem Versand nochmals durchgeknetet. Schmelzkitte werden durch inniges Verrühren der vorher geschmolzenen Hauptbestandteile (Harze, Asphalte, Peche) mit den übrigen Komponenten hergestellt. Viele Kitte (z. B. Oxydkitte, Wasserglaskitte) werden erst kurz vor ihrem Gebrauch, durch sorgfältiges Vermischen der Bestandteile, bereitet.

Für die Ausführung des Kittens sind folgende praktische Regeln zu beachten: 1. Die Kittstellen müssen völlig rein sein, insbesondere Metalle von allen Oxydschichten, Öl, Fett, Staub u. s. w. befreit sein. 2. Bei Kitten, die wässerige Bestandteile nicht enthalten, müssen auch die Kittstellen absolut trocken sein. 3. Bei Verwendung von Schmelz- oder Leimkitten werden die zu kittenden Gegenstände an den Kittstellen vorher erwärmt. 4. Bei Verwendung von Wasserglas-, Glycerin- oder Leinölkitten werden die Kittstellen zweckmäßig vor dem Kitten mit Wasserglaslösung bzw. Glycerin oder Leinöl bestrichen. 5. Glatte oder polierte Kittstellen werden vor dem Auftragen des Kittes mittels mechanischer Hilfsmittel aufgerauht. 6. Die Kittmassen müssen in nicht zu dicken Schichten aufgetragen werden und gleichmäßig verteilt sein. Zum Auftragen der Kitte bedient man sich, je nach ihrer Konsistenz, der Pinsel, Spatel, Löffel, Kellen u. s. w. 7. Die zusammengekitteten Gegenstände werden durch Schnüre, Drähte, Schraubenzwingen u. s. w. bis zum Festwerden der Kittmasse fest zusammengehalten.

Die Prüfung der Kitte auf Eignung für den beabsichtigten Zweck geschieht zunächst durch praktische Versuchs- und Vergleichsproben mittels allgemein verständlicher Hilfsmittel zur Ermittlung der Bruch- und Druckfestigkeit, der erforderlichen Härte und des Angriffsvermögens durch Wasser, Gase, Dämpfe, Säuren, Alkalien, Öle, alkoholische Flüssigkeiten u. s. w. sowie der Hitzebeständigkeit (bei Spezialkitten), ferner der Haftfestigkeit und der Verarbeitungszeit. Zur Bestimmung dieser beiden wichtigen Faktoren dienen die von W. NAGEL und J. GRÜSS konstruierten Apparate (Wissenschaftl. Veröffentl. aus dem SIEMENS-Konzern, Bd. VI, 2. Heft [1928] und Bd. VII, 1. Heft [1928]).

In der nachstehenden Übersicht sind zahlreiche Vorschriften zur Herstellung von Verbindungs- und Füllkitten für allgemeine Zwecke und verschiedenartiges Material sowie von Kitten mit besonderen Eigenschaften für Spezialzwecke mitgeteilt. Kitte für gleichartiges Material können meist auch als Füllkitte zum Beseitigen von Löchern, Rissen, Unebenheiten u. s. w. für das betreffende Material Anwendung finden. Die Bereitung der Kitte geschieht stets durch inniges Verrühren der einzelnen Bestandteile, gewöhnlich in der angegebenen Reihenfolge. Die Mengenverhältnisse sind stets Gewichtsteile, falls nicht anders angegeben. Die Vorschriften sind nach den zu kittenden Materialien angeordnet.

A. Verbindungs- und Füllkitte.

I. Metall. Die Vereinigung von *a)* Metall und Metall erfolgt durch Schweißen oder Nieten, meist aber durch Löten, s. Löten. Einige Füllkitte für Metall sind: 1. Für Löcher in Gußeisen und Messing. Legierung von 9 *Pb*, 2 *Sb* und 1 *Bi*. – 2. Für Risse in *Fe*, *Cu* und Messing. 20 MnO_2, 20 *ZnO*, 10 Kieselgur, 3 Graphit, mit Wasserglas zu dickem Brei kalt verrührt. – 3. Für Risse in Aluminium. 14 Asphalt, 3 Kolophonium, 1 venet. Terpentinharz und 2 Paraffin zusammenschmelzen; *b)* Metall und Stein (natürliches Gestein oder Kunststein). 4. Dicker Brei aus Natronwasserglas von 33° *Bé* und Schlämmkreide; kalt verrühren. – 5. Mischung von 100 Eisenfeilspänen mit 1 Salmiakpulver, die mit starkem Essig kalt verrührt wird. – 6. Messing auf Marmor. Die durch

Verkochen von 7,5 $NaOH$, 40 Wasser und 22,5 Kolophonium erhaltene Harzseife wird mit 35 Gips warm vermengt; *c)* Metall und Porzellan (Steingut, Steinzeug, Fliesen, Ziegel). 7. Gemenge von 1 Schellack- und 1 Bimssteinpulver zusammenschmelzen, heiß auftragen. — 8. Mit Wasser zu steifem Brei verrührter Marmorzement (Gips, der mit Alaunlösung durchfeuchtet, getrocknet, gebrannt und gemahlen ist); kalt anwenden; *d)* Metall und Glas. 9. Man verrührt 1 Kopallack mit 3 Leinöl, 1 Bleiweiß und 1 Mennige. — 10. Mischung von 10 Kolophonium und 5 Rindstalg zusammenschmelzen, heiß mit 4 Mennige verrührt, heiß auftragen. — 11. Gemenge von Schellack mit feinem Glasmehl, zusammenschmelzen, heiß auftragen; *e)* Metall und Horn. 12. Mischung von 6 Guttapercha mit 3 mittelhartem Steinkohlenteerpech zusammenschmelzen, heiß auftragen; *f)* Metall und Kautschuk (Metall und Hartgummi). Hierfür auch Vorschrift 12. — 13. Metall (*Fe*) und Weichgummi. Lösung von 1 Schellackpulver in 10 Salmiakgeist. — 14. Metall (Messing) und Weichgummi. 15 hartes Petroleumpech, 9 Stangenschwefel und 2 Ceresin zusammenschmelzen, heiß auftragen. — 15. Metall (*Cu*) und Weichgummi. Die Kittflächen werden mit einer Lösung von Kolophonium in Benzol bestrichen, dann getrocknet, mit einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel überzogen und aufeinandergepreßt (*F. P.* 623 804). — 16. Metall (*Al*) und Weichgummi. Lösung von 10 Guttapercha in 40 Schwefelkohlenstoff wird mit Lösung von 14 Schellack und 1 venet. Terpentinharz in 35 Alkohol vor dem Gebrauch vermischt; *g)* Metall und Leder. 17. Man bestreicht das Metall mit einer heißen Leimlösung, tränkt dann das Leder mit heißem, wässerigem Galläpfelauszug und läßt die Kittstellen fest aneinander gepreßt; *h)* Metall und Holz (Vulkanfiber, Kork u. s. w.). 18. Gemenge von 4 Guttapercha und 5 Schellack, heiß auftragen. — 19. Gemenge von 10 Kolophonium und 4 venet. Terpentinharz zusammenschmelzen, mit 1 Leinölfirnis verrührt; *i)* Metall und Celluloid (Cellon). 20. Man bestreicht die Kittstellen mit einer Lösung von 33 Kolophonium und 2 Campher in 65 Spiritus von 96% und preßt dann zusammen.

II. Stein (natürliches Gestein, Kunststein, Steinholz, auch Beton); *a)* Stein und Stein. 21. Man verrührt 1 gereinigte, calcinierte Kieselgur, 2 Kalkhydratpulver und 3 Bleiglätte mit Leinölfirnis bis zur Pastenbildung. — Ferner auch Vorschrift 4. *b)* Stein und Metall. Siehe Vorschriften 4—6; *c)* Stein und Porzellan (oder anderes keramisches Material). 22. Man löst 2 gebleichten Schellack unter Erwärmen in einer Lösung von 1 Borax in 14 Wasser. — 23. (Speziell Marmor und Porzellan). Steifer Teig aus 2 geschlämmtem Flußspatpulver und 1 feinstem Glasmehl mit Natronwasserglas von 36° *Bé*; *d)* Stein und Glas. 24. Mischung aus 5 gebleichtem Schellack und 5 Mastix zusammenschmelzen; heiß auftragen. — 25. Inniges Gemenge von 75 Bleiglätte und 25 Glykol. Erhärtet in 1—2^h (*D. R. P.* 302 852); *e)* Stein und Horn. Hierfür auch Vorschrift 18. — *f)* Stein und Kautschuk (Stein und Hartgummi). Hierfür ebenfalls Vorschrift 18. — (Stein und Weichgummi). Hierfür Vorschrift 16; *g)* Stein und Leder. 26. Gemenge von 2 Rohkautschuk und 4 Kolophonium zusammenschmelzen, das mit 4 Leinöl heiß verrührt wird; heiß auftragen; *h)* Stein und Holz. 27. Brei von frisch bereiteter heißer Leimlösung und Gips; *i)* Stein und Celluloid. Hierfür auch Vorschrift 20.

III. Porzellan (Steingut, Steinzeug und andere keramische Massen); *a)* Porzellan und Porzellan. 28. Man löst unter Erwärmen 15 Schellack, 5 Mastix und 1 venet. Terpentinharz in 60 Alkohol. 29. Einem geschmolzenen Gemenge von 50 Kolophonium und 2,5 venet. Terpentinharz werden 5 Harzöl zugesetzt und damit gut verrührt, hierauf 42,5 Zement heiß zugemischt (*D. R. P.* 69038); heiß auftragen. — 30. ZnO, das etwa 30' lang auf etwa 1200° erhitzt wurde, wird mit $ZnCl_2$ bis zur Breibildung verrührt. Der Kitt erstarrt langsam (*D. R. P.* 463 655); *b)* Porzellan und Metall. 31. Legierung von 666 Pb, 333 Sn und 200 Bi zusammenschmelzen (*D. R. P.* 56365). — 32. Porzellan und *Fe*. Gemisch von 1 *Vol.-Tl.* PbO und 1—8 *Vol-Tl.* Zement wird mit Glycerin zu zähflüssigem Brei verrührt; kalt anwenden (*D. R. P.* 354 162). — Ferner auch die Vorschriften 7 und 8; *c)* Porzellan und Stein. Siehe Vorschriften 22 und 23; *d)* Porzellan und Glas. 33 Gemenge von 40 Bleioxydpulver, 25 weißem Quarzsand und 35 Borax, das mit Leimwasser angerührt wird. Nach dem Trocknen der mit Draht zusammengehaltenen Gegenstände werden diese in einer Muffel bei Rotglut erhitzt (Techn. Rundschau [Berlin] **1910**, 305); *e)* Porzellan und Horn. 34. Zu frischem, weißem Weichkäse gibt man den vierten Teil seines Gewichtes Kalkhydratpulver und mischt gut durch; *f)* Porzellan und Kautschuk: α) Hartgummi. Hierfür gilt auch Vorschrift 18. — 35. β) Weichgummi. Man schmilzt 1 Rindstalg, gibt nach und nach 15 fein zerschnittenen Rohkautschuk zu und erhitzt weiter, bis auch dieser geschmolzen ist. Hierauf rührt man noch heiß 1 Mennige ein; heiß auftragen; *g)* Porzellan und Leder. Hierfür auch Vorschrift 26; *h)* Porzellan und Holz. 36 Dicke, durch Erwärmen von Gelatine mit Eisessig erhaltene Lösung; *i)* Porzellan und Celluloid. 37. Dicke Lösung von glasklaren Celluloidabfällen in Aceton, Tetrachloräthan oder Dichlorhydrin. — Ferner auch Vorschrift 20.

IV. Glas; *a)* Glas und Glas. 38. Pastenförmige Mischung von 3 PbO, 2 CaO und 1 Bolus mit Leinölfirnis; kalt anwenden. — 39. Man löst 1 Rohkautschuk und 16 Mastixpulver in 70 Chloroform oder Trichloräthylen; *b)* Glas und Metall. 40. Leimlösung wird mit Kalkmilch zum dicken Sirup eingedampft. — Ferner s. Vorschriften 9—11; *c)* Glas und Stein. 41. Gemenge von 40 Alabastergips und 10 Gummi-arabicum-Pulver, das vor dem Gebrauch mit Wasser zu dickem Brei verrührt wird. — Ferner s. Vorschriften 24 und 25; *d)* Glas und Porzellan. Hierfür auch Vorschrift 28; *e)* Glas und Horn. Hierfür auch Vorschrift 18; *f)* Glas und Kautschuk. Hierfür auch Vorschriften 18 und 39; *g)* Glas und Leder. Hierfür auch Vorschrift 26; *h)* Glas und Holz. 42. (Glaserkitt.) Man verknetet ein Gemenge von 75 völlig trockener Schlämmkreide mit 9 Leinöl, bis die Masse sich in Strähnen ziehen läßt. — 43. Gemisch von 1 Glycerin und 3 Bleioxydpulver; kalt anwenden; *i)* Glas und Celluloid (auch Cellon). Hierfür auch Vorschriften 20 und 37.

V. Horn (auch Schildpatt); *a)* Horn und Horn. 44. Gemenge von 10 Mastixpulver und 4 venet. Terpentinharz, das heiß mit 11 Leinöl verrührt wird; heiß auftragen; *b)* Horn und Metall, *c)* Horn und Stein, *d)* Horn und Porzellan und *e)* Horn und Glas. Für diese 4 Materialverbindungen gelten auch Vorschriften 12, bzw. 18, bzw. 34, bzw. 18; *f)* Horn und Kautschuk:

a) Hartgummi. 45. Lösung von 1 Rohkautschuk in 12 Petroleum unter Erwärmen lösen und 2 Petroleumpech zusetzen; *b)* Weichgummi. Hierfür auch Vorschrift 16; *g)* Horn und Leder. 46. Lösung von 4 Guttapercha in 20 CS_2 oder Trichloräthylen wird mit 1 syrischem Asphalt oder Petroleumpech und 1 Kolophoniumpulver gut verrührt; *h)* Horn und Holz. 47. Lösung von 5 Rohkautschuk in 60 warmem Terpentinöl heiß verrührt mit 2 Mastixpulver uud 4 Kolophoniumpulver; *i)* Horn und Celluloid (Cellon). Hierfür auch Vorschrift 20.

VI. Kautschuk (Hartgummi und Weichgummi, auch Guttapercha); *a)* Hartgummi und Hartgummi. 48. Die Kittstelle wird zuerst mit einer sirupdicken Lösung von Guttapercha in Schwefelkohlenstoff überstrichen, hierauf mit einer Lösung von 5 Chlorschwefel in 50 Schwefelkohlenstoff und dann zusammengepreßt; *b)* Hartgummi und Metall, *c)* Hartgummi und Stein, *d)* Hartgummi und Porzellan, *e)* Hartgummi und Glas. Hierfür Vorschriften 12 und 18. *f)* Hartgummi und Horn, s. Vorschrift 45; *g)* Hartgummi und Weichgummi. 49. Gemenge von 3 Guttapercha mit 5 Kolophonium zusammenschmelzen, das heiß mit 2 Kienteer verrührt wird; heiß auftragen; *h)* Hartgummi und Leder. Hierfür auch Vorschrift 46; *i)* Hartgummi und Holz. 50. Dicke Lösung von Celluloid in Aceton, der vor Gebrauch eine Lösung von Kolophonium oder Schellack in Aceton zugesetzt wird (*D. R. P.* 322 613); *k)* Hartgummi und Celluloid. 51. Man läßt Rohkautschuk und Celluloid längere Zeit in warmem Hexalin oder Methylhexalin bis zur Bildung eines dicken Schleimes quellen. — Weichgummi wird mit Metall, Stein, Porzellan oder Horn nach den Vorschriften 13—16, bzw. 16, bzw. 35, bzw. 16 vereinigt; Weichgummi und Leder. 52. Man löst 2 Rohkautschuk in 40 Dichloräthylen und gibt unter Erwärmen allmählich 1 Schellackpulver und 1 venet. Terpentinharz zu; Weichgummi und Holz. 53. Dicke, nach längerem Stehen von 1 gebleichtem Schellack in Salmiakgeist erhaltene Quellung; Weichgummi und Celluloid. Hierfür auch Vorschrift 51.

VII. Leder. *a)* Leder und Leder. 54. Man löst 10 Guttapercha in 65 Benzol und verrührt dann mit 25 Leinölfirnis; *b)* Leder und Metall, *c)* Leder und Stein, *d)* Leder und Porzellan, *e)* Leder und Glas, *f)* Leder und Horn s. Vorschriften 17, bzw. 26, bzw. 26, bzw. 26, bzw. 46, *g)* Leder und Kautschuk. 55. Mischung von 40 Kautschukabfällen wird mit 35 Kolophonium zusammengeschmolzen und mit 25 Leinölfirnis versetzt, heiß auftragen; *h)* Leder und Holz. Hierfür auch Vorschrift 52; *i)* Leder und Celluloid. Hierfür auch Vorschrift 20.

VIII. Holz (auch Vulkanfiber und Kork). Die Vereinigung von *a)* Holz und Holz erfolgt gewöhnlich durch Leimen oder mechanische Hilfsmittel; *b)* Holz und Metall (Holz und Stanniol). 53. In eine dicke Leimlösung werden 2% ihres Gewichts Borsäurepulver eingerührt. — 54 (Holz und Zink.) Gemenge von 15 Bleiweiß, 29 Schlämmkreide und 6 Leinölfirnis. — 55. (Holz und Aluminium.) Gemenge von 35 Kolophonium und 15 Guttapercha zusammenschmelzen. Das Aluminium wird vorher mit Kopallack bestrichen, das Holz mit Benzin gewaschen, *c)* Holz und Stein, *d)* Holz und Porzellan, *e)* Holz und Glas, *f)* Holz und Horn; *g)* Holz und Kautschuk, *h)* Holz und Leder. Hierfür s. Vorschriften 27, bzw. 36, bzw. 42 und 43, bzw. 47, bzw. 50 und 53, bzw. 52; *i)* Holz und Celluloid. 56. Das Celluloid wird an der Kittstelle mit Aceton überstrichen und dort sofort mit dünnem Shirtingstoff versehen, der fest aufgedrückt wird. Auf diesen wird dann gewöhnlicher Leim aufgetragen.

IX. Celluoid (auch Cellon); Celluloid und Celluloid. Man überpinselt die Kittstellen mit Aceton und preßt dann sofort fest aneinander. Vorschriften zur Vereinigung von Celluloid mit anderen Materialien ergeben sich aus den Abschnitten A I—VIII (Nr. 20, 37, 51 und 56). — Kunstharzmassen, z. B. Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden (Bakelit, Resinit, Juvelith u. a.) oder Glycerin und Phthalsäureanhydrid (Glyptal) oder Harnstoff und Aldehyden (Pollopas), werden durch Bestreichen mit ihren ersten, noch flüssigen Entstehungsprodukten oder deren Lösungen in Alkohol durch längeres Erwärmen auf etwa 120—140° für sich verkittet, ebenso auch mit anderen Materialien, wobei die Kittflüssigkeit meist noch Zusätze, z. B. dicke Schellacklösung, Kolophonium, Kaolin, Kreide, Zement u. s. w., enthält. — Galalith kann mit sich selbst sowie mit Holz oder Leder durch Aufstreichen von Tischlerleim auf die aufgerauhte Oberfläche verbunden werden. Mit Metall, Stein, Porzellan, Glas, Horn oder Hartgummi wird Galalith nach Vorschrift 58 verkittet: Gemisch von 5 Caseinpulver, 2 Schellackpulver und 4 Boraxpulver in heißem Wasser aufgequellt und dann durch Abgießen vom überschüssigen Wasser befreit, wird auf die erwärmten Kittstellen gebracht. Galalith und Celluloid. 59. Mischung von Fischleim mit Lösung von Celluloid in Eisessig. — Linoleum auf Metall, Stein, Steinzeug, Glas, Horn, Hartgummi, Holz. 60. Mischung von 50 Schellack, 10 Galipotharz, 40 Spiritus warm lösen. — Linoleum und Leder. 61. Dicke warme Lösung von Tischlerleim mit Zusatz von etwas *konz.* Alaunlösung. — Über Linoleumkitte s. auch H. HERPER, *Kunststoffe* 18, 152, 183 [1928].

B. Spezialkitte mit besonderen Eigenschaften.

I. Hitzebeständige Kitte: Eisenkitt. 62. Man verrührt gleiche Teile MnO_2 und ZnO mit Wasserglas zu dünnem Brei. — Dampfröhrenkitt. 63. Gemenge von 10 Ziegelmehl, 9 Schlämmkreide und 15 Englischrot wird mit 13 Leinölfirnis und 3 Harzöl verknetet. — Dampfkesselkitt. 64. Gemisch von 4 Kalkhydratpulver, 8 Schwerspatmehl, 6 Graphitpulver und 8 Leinölfirnis; kalt anwenden. — Kitt für Destillierapparate, Kochkessel u. s. w. 65. Gemenge von 2 Eisenpulver, 1 Lehmpulver mit der zur Bildung eines Teiges nötigen Menge verdünnter Essigsäure. — Kitt für undichte Metallrohre, durch die heiße Flüssigkeiten strömen. 66. Gemisch von 75 Leinsamenmehl, 5 Boraxpulver und 15 Dextrin (*D. R. P.* 247 956). — Kitt für eiserne Öfen. 67. Dicker Brei aus Eisenfeilspänen und Wasserglaslösung; kalt anwenden.

II. Wasserbeständige Kitte: Wasserleitungsröhrenkitt. 68. Schwefel und feiner Quarzsand zu gleichen Teilen zusammenschmelzen, mit Ruß gefärbt; heiß auftragen. — Steinzeug-Wasserleitungsröhrenkitt. 69. Gemenge von 4 Zement nnd 1 CaO, mit wenig Wasser

verknetet. — Kitt für Marmorgefäße und Marmorplatten. 70. Gemenge von 1 Bienenwachs und 1 Kolophonium zusammenschmelzen, heiß mit feinstem Marmormehl verrührt; heiß auftragen. — Kitt für Aquarien. 71. Innige Mischung von 10 Bleioxydpulver und 1 Glycerin. — Kitt für Steinzeuggefäße. 72. Gemenge von 3 calc. Kieselgur, 2 Bleioxyd und 2 Kalkhydratpulver wird mit Leinölfirnis bis zur Breibildung verrieben. — Abdichtungskitt für durchlöcherte Koch- und Waschgefäße. 73. Gemisch von Asbestpulver und Asbestfasern, das mit dicker Cellonlösung verrührt wird (*D. R. P.* 380 590). — Wasserfester Kitt. 74. Mischung von Bluteiweiß, Gelatine und Hexamethylentetramin (*A. P.* 1 631 671). — Wasserdichter Holzkitt. 75. Gemenge von 2 schwedischem Fichtenharz, 1 japanischem Bienenwachs und 1 Paraffin (50—88°) zusammenschmelzen (*D. R. P.* 354 333).

III. Säurebeständige Kitte: Für säurebeständiges Steinmaterial. 76. Gemisch von 10 Asbestpulver, 1 Schwerspatmehl und 10 Wasserglaslösung von 50° *Bé.* — Kitt beständig gegen Salzsäure, SO_2, nitrose Gase. 77. Gemenge von 3 Tonmehl und 1 Schamottemehl, das mit Steinkohlenteer verarbeitet und mit Holzhämmern zu dichter Masse geschlagen wird. — Gegen Salpetersäure und Essigsäure beständig. 78. Gemisch von 19 Wasser, 1 Natronwasserglas von 33° *Bé* und soviel Asbestpulver, daß ein zäher, glatt zu brechender Brei entsteht; kalt anwenden (*Ztschr. angew. Chem.* 30, 307 [1917]). — Kitt, gegen Flußsäure beständig. 79. Leinsamenkleister. — Kitt für Chlorentwicklungsapparate. 80. Gemenge von 1 Glycerinpech und 3 Ton. — Gegen schweflige Säure beständig. 81. Teig aus 10 Quarzsand, 1 langsam bindendem Zement und 1 Schwefelblüte mit Wasserglas; kalt anwenden (*Chem.-Ztg.* 45, 606 [1921]). — Säurefester Kitt. 82. Mischung von Siliciumpulver und Wasserglas (*D. R. P.* 460 813). Andere säurefeste Kitte werden nach den *D. R. P.* 435 913, 453 896, 460 125 und 460 814 hergestellt.

IV. Alkalibeständige Kitte: 84. Dicke Lösung von Rohkautschuk in Schwefelkohlenstoff, Benzin oder Dichloräthylen. — 85. Flüssiger Bakelit (A) für sich oder gemischt mit Porzellanscherbenmehl, Schiefermehl, Basaltmehl u. s. w. Die Kittstelle muß längere Zeit auf etwa 130° erwärmt bleiben. — 86. Gemenge von 1 Rohkautschuk und 9 syrischem oder Trinidad-Asphalt, vorsichtig geschmolzen und verrührt.

V. Ölbeständige Kitte: 87. Brei aus Mennige und Wasserglaslösung; kalt anwenden. — 88. Mischung von Zinkoxyd mit Kaliwasserglaslösung und Wergfasern bis zur Breibildung. — Kitt für Petroleum- und Mineralölbehälter. 89. Mischungen von geschmolzenem Holzteerpech mit Holzteer unter Zusatz von Asbestpulver oder Kieselgur (*D. R. P.* 282 712).

VI. Alkoholbeständige Kitte: 90. Casein wird in Wasserglaslösung zu Brei verrührt; kalt anwenden. — 91 Gemenge von 3 geschmolzenem Rohkautschuk und 1 Cumaronharz zusammenschmelzen; heiß auftragen.

Literatur: C. BREUER, Kitte und Klebstoffe. 2. Aufl., Leipzig 1922. — S. LEHNER, Die Kitte und Klebemittel. 9. Aufl., Wien und Leipzig 1922. — W. JEEP, Die Kitte und Klebstoffe. 6. Aufl., Leipzig 1922. — E. J. FISCHER, Kitt-Wegweiser. Berlin SW. 48, Allgem. Industrie-Verlag, 1929. *E. J. Fischer.*

Klären (Läutern, Schönen) ist die Bezeichnung für Verfahren, bei denen man durch Anwendung geeigneter Mittel gewisse in einer Flüssigkeit suspendierte oder kolloidal gelöste feste Teilchen, die sich nicht oder nur schwierig durch Filtration entfernen lassen, so zur Abscheidung bringt, daß sie durch nachheriges Filtrieren oder freiwilliges Absitzen entfernt werden können, wodurch die vorher trübe Flüssigkeit klar wird.

Die Wahl des Klärmittels richtet sich nach der Art der zu klärenden Flüssigkeit. Oft dient es dazu, in der Flüssigkeit einen Niederschlag zu erzeugen, der die zu entfernenden Teilchen umhüllt und niederreißt. In anderen Fällen geht das Klärmittel mit den zu entfernenden Stoffen eine unlösliche, sich schnell zusammenballende Verbindung ein. Sehr häufig wirkt es nur auf physikalischem Wege durch Adsorption, wie z. B. die Entfärbungskohle.

Ein wichtiges Klärmittel für galenische Präparate ist das Eiweiß. Wässerige Auszüge von Pflanzen, die entweder geringe Mengen Pflanzeneiweiß gelöst enthalten oder mit etwas Eiweiß (zu Schaum geschlagenem Hühnereiweiß) versetzt sind, werden aufgekocht. Hierbei koaguliert das Eiweiß und schließt andere in der Flüssigkeit suspendierte Teile mit ein, worauf das Ganze leicht klar filtriert werden kann. Durch Hinzugabe von Filterpapierbrei wird das Filtrieren noch erleichtert. Fruchtsäfte lassen sich auch nur mit Papierbrei gut klären. Hausenblase, Gelatine werden zum Klären von Flüssigkeiten benutzt, die Gerbsäure enthalten, wie z. B. von Wein, wobei die Leimsubstanz sich mit der Gerbsäure zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt, welche die Trübung mitreißt. Vgl. auch Wein.

Über Klären von Abwassern s. d. Bd. I, 65; von Fetten und Ölen Bd. V, 218, 223. *Ullmann.*

Klebemittel (s. auch Kitte, Bd. VI, 551) dienen zum festen Verbinden zweier gleichartiger oder verschiedenartiger Stoffe.

Die Theorie des Klebens und der Klebemittel, die Vorgänge der inneren Verklebung und Verhornung der klebenden Substanzen und die äußere Verleimung stofffremder Schichten ist noch nicht genügend erörtert; jedenfalls sind die bis jetzt gepflogenen Erörterungen und Untersuchungen noch nicht zu einem gänzlich befriedigenden Abschluß gelangt. Allgemein gesprochen, beruht das Kleben auf

Adhäsion und Kohäsion, u. zw. müssen beide Kräfte, soll der Klebstoff ideal sein, möglichst groß und möglichst einander gleichwertig sein. Beides hängt hauptsächlich von 2 Faktoren ab, nämlich vom Klebemittel selbst und von der Beschaffenheit der zu verklebenden Körper. Bei der Holzverleimung z. B. dringt die warme Leimlösung in die Capillaren des Holzes ein. Verzögert wird dieses Eindringen durch die Viscosität der Leimlösung. Aus der erstarrten Leimlösung diffundiert Wasser in die Holzfaser, wodurch sich der Leim an den Oberflächen der Capillarwände konzentriert. Wahrscheinlich kommt hier eine Adsorptionswirkung hinzu. Der Komplex dieser Beziehungen zwischen den Capillarwänden und dem Leim ist nun die Adhäsion des Leimes. Zwischen den Holzstücken befindet sich eine Leimbrücke, deren Festigkeit von der Kohäsion des Leimes abhängt. Ähnlich erklärt sich das Kleben von Papier und Pappe unter sich oder mit anderen Körpern und auch mit anderen Klebemitteln. Auch das Kleben von medizinischen Pflastern auf der menschlichen Haut gehört hierher, u. zw. ist dies ein Fall, wo die Adhäsion größer ist und auch sein soll als die Kohäsion. Kolloidchemisch ausgedrückt, ist jede Verklebung, also jede Verbindung von 2 gleichartigen oder verschiedenartigen Körpern durch eine verbindende Zwischenschicht, im wesentlichen durch eine Sol-Gel-Umwandlung gekennzeichnet. Man kann die Klebemittellösung als Kollasol und den nach eingetretener Verbindung der Gegenstände erreichten Endzustand als Kollagel bezeichnen. In den meisten Fällen ist dieser Vorgang umkehrbar, jedoch gibt es auch wichtige Arten von Klebemitteln, wo es beim Kollagel verbleibt, wo der Klebevorgang also nicht umkehrbar ist. Man kann deshalb die Kollasol-Kollagel-Übergänge in reversible und irreversible einteilen. Auf die „Aggregationstheorie" von E. STERN (*Ztschr. angew. Chem.* **37**, 403 [1924]) und die „Agglutinationstheorie" von H. WISLICENUS (ebenda **27**, 3, 504 [1914], *Kolloid-Ztschr.* **34**, 201, 203, 204 [1924]) sei besonders verwiesen, ebenso auf die Zusammenfassung dieser Ansichten von O. RAMMSTEDT in der LIESEGANGschen kolloidchemischen Technologie (1926, S. 885–886). Wie gesagt, hängt das „sich gleichwertig sein" von Adhäsion und Kohäsion in der Hauptsache von der Beschaffenheit des Klebemittels und der zu verklebenden Körper ab. Von besonderer Wichtigkeit ist fernerhin die Art des Auftragens der Klebemittel auf die zu verklebenden Körper. Kleister z. B. verwendet man hauptsächlich beim Kaschieren von Pappen mit Papieren aller Art, sofern beide nicht Eigenschaften haben, für die eine verhältnismäßig leichte Bindung nicht genügt, sowie zu vielen buchbinderischen Arbeiten. Leim kommt dort zur Verwendung, wo Holz verarbeitet wird und wo wasserarme Klebstoffe und rasche Trocknung der verklebten Arbeiten erforderlich sind. Kaltleime, die den warm zu verarbeitenden Leimen in der Bindefähigkeit ähnlich sind, werden, da sie kalt benutzbar sind, aus wirtschaftlichen Gründen vorgezogen.

Die Verarbeitung von Klebstoffen, d. h. deren mechanisches Auftragen auf Arbeitsstücke verschiedener Art, wird in auch nur einigermaßen größeren Betrieben durch geeignete Maschinen vorgenommen. Ganz besonders ist dies in der Papierverarbeitung der Fall, die bei der Vielgestaltigkeit ihrer Erzeugnisse, die meistens in großen Mengen hergestellt werden, unbedingt auf Klebestoffauftragapparate und -maschinen angewiesen ist. Grundsätzlich gibt es 2 Arten des Auftragens der Klebemittel, das Anschmieren und das Zoppen.

Ersteres, seit alters her geübt, geschieht mittels der verschiedenartig geformten Pinsel und Bürsten. Letzteres ist eine indirekte Art des Auftragens. Man bringt den Klebstoff leidlich gleichmäßig auf eine feste Fläche passender Art (aus Glas, Blech, Pappe, Marmor u. s. w.) und entnimmt ihr den Klebstoff durch Andrücken des Kleblings, den man nunmehr auf dem Gegenstand befestigt. Bei Benutzung dieses Verfahrens ist es viel leichter, eine Beschmutzung der Oberfläche zu vermeiden, als wenn man mit dem Pinsel den Klebstoff direkt aufträgt. Die Auftragfläche muß nötigenfalls erwärmt werden können. Maschinelle Einrichtungen zum Aufbringen des Klebstoffs sind weit verbreitet. So benutzt man mit Preßluft angetriebene Zerstäubungsapparate (z. B. v. DÖLMscher Apparat), die den Klebstoff auf den Klebling aufspritzen, oder – viel häufiger – sog. Anleimmaschinen. Diese dienen dazu, Papierbogen oder -bahnen mit einer äußerst gleichmäßigen Schicht Klebstoff zu überziehen. Durch genau gedrehte und abgeschliffene Auftragwalzen, deren eine in den

mit Klebstoff beschickten Trog taucht, wird der Klebstoff einem dicken, rotierenden Metallzylinder zugeführt und von diesem auf die Papierbahnen, die ihm automatisch durch Transportwalzen übergeben werden, übertragen. Die Dicke des Klebstoffauftrags kann äußerst genau reguliert werden. Geeignete Vorrichtungen, Abheber, d. s. spitze, aus Messingblech gearbeitete Zacken, trennen die angeschmierte Papierbahn von dem Metallzylinder. Die Maschinen sparen etwa 50% Klebstoff und erfordern wenig Raum, Kraft und Bedienung. Besonders große Maschinen verwendet man zum Bekleben (Kaschieren) von Pappen. Sie sind meist mit Trockenanlagen kombiniert. Auch das Aufkleben von Etiketten auf Pakete, Schreibhefte, Glasflaschen, das von Randstreifen auf Kartons, Zigarrenkisten u. a. m. geschieht automatisch. Das Befestigen von Photographien, Zeichnungen, Kunstblättern u. s. w. auf Untersetzbogen geschieht neuerdings meist mittels des sog. Trockenaufziehens. Der Klebstoff wird zu diesem Zweck im voraus auf die Kleblinge gebracht und diese dann durch trockene Hitze unter starkem Druck vereinigt. Besonders zweckmäßig ist es, dünnes Seidenpapier mit dem Klebstoff zu tränken und nach dem Trocknen zwischen die Kleblinge zu bringen, um dann durch Preßvorrichtungen in der Wärme die 3 Blätter zusammenzuschweißen. Derartig aufgezogene Bilder bleiben völlig eben, selbst auf dünnsten Unterlagen, während die auf üblichem Wege aufgeklebten Photos u. s. w. sich beim Trocknen rollen.

Aus praktischen Gründen erfolgt eine Einteilung der Klebemittel in natürliche und künstliche. Unter „natürlichen" sollen diejenigen verstanden sein, die in der Natur als „Sol" oder „Gel" fertig gebildet vorkommen. „Künstliche" Klebemittel sind dagegen solche, die eine chemische oder weitgehend mechanische Behandlung erfahren haben.

Als ***natürliche Klebemittel*** kommen in Betracht: Gummi arabicum, Tragant, Agar-Agar, Carrageen und Hausenblase.

1. Gummi arabicum (s. Bd. **VI**, 91) löst sich langsam, jedoch nicht immer vollständig, in 2 Tl. Wasser zu einem Schleime, der ein ausgezeichnetes Klebemittel ist und sich für fast alle Klebezwecke eignet, soweit der Preis keine Rolle spielt.

2. Tragant (s. Bd. **VI**, 94), nur ganz wenig in Wasser löslich, quillt aber stark in ihm auf.

3. Agar-Agar (s. Bd. **III**, 741) dürfte zur fabrikmäßigen Herstellung von Klebestoffen wohl kaum oder doch nur in geringen Mengen verwendet werden. Immerhin ist Agar-Agar ein natürlich vorkommendes Klebemittel, u. zw. aus der Gruppe der Pflanzenleime. Die chemische Zusammensetzung ist nach J. KÖNIG folgende:

	Wassergehalt %	*N*-Substanz %	*N*-freie Extraktstoffe %	+ Fett %	Rohfaser %	Asche %
a)	18,50	9,80	52,20		5,00	14,50
b)	17,33	3,62	45,00	0,20	0,47	2,89

Das Kohlenhydrat des Agar-Agars wird Gelose genannt und zur Pektingruppe gezählt. Agar-Agar quillt in kaltem Wasser auf und löst sich in 200 Tl. siedenden Wassers fast völlig zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die nach dem Erkalten gallertig erstarrt. Eine Gallerte mit nur 0,5% Agar besitzt die Konsistenz einer 3—5% Gelatine enthaltenden Gallerte. Agar wird in kleinen Mengen in der inneren und äußeren Medizin für Vaginalkugeln, Stuhlzäpfchen, Medizinalstäbchen und zum Einhüllen innerlich zu nehmender Arzneien benutzt. In der orthopädisch-chirurgischen Technik dient Agar zur Herstellung gewisser Prothesen. In großen Mengen verwendet man Agar als Ersatz der Gelatine zu Fruchtgelees. Mit Gelatine gemischt oder auch ohne Gelatine gebraucht man Agar zur Herstellung von Nähragar für bakteriologische Zwecke; man setzt z. B. der Bakterien-Nährbouillon 1—2% Agar hinzu. Ferner dient Agar auch als Appreturmittel, um feinen Geweben einen geschmeidigen Griff zu geben. Trotz seines grundverschiedenen chemischen Aufbaus verhält sich Agar löslichen Kalksalzen gegenüber ebenso wie Gelatine. Eine Auflösung von 20 *g* Agar in 150 *g* kryst. Calciumnitrat ist in der Kälte geleeartig fließend; jedoch ist diese Masse im Gegensatz zur Gelatine kurzbrüchig, d. h. sie zieht zwischen den Fingern keine Fäden, wodurch sie für gewisse Zwecke der Calciumgelatine überlegen ist. Sie läßt sich z. B. in ungeheuer dünner Schicht auf Papier verstreichen. Auch eine dickere Schicht veranlaßt kein Wellen des Papiers, da das Wasser zu fest gebunden ist. Zwei Seidenpapierblätter lassen sich mit Calcium-Agar ganz glatt aufeinander kleben (R. E. LIESEGANG, Kolloide in der Technik 1923, S. 25). Als neues Klebemittel wird das mit Ozon behandelte Agar empfohlen, welches in heißem Wasser

löslich ist, aber nach dem Trocknen in kaltem Wasser unlöslich wird (HEY, *D. R. P.* 155741). Einen Ersatz für Lederleim soll man nach *D. R. P.* 222513 und 226005 (*Ö. P.* 52611) aus Agar-Agar, Seetang oder anderen Meeresalgen erhalten, wenn man sie in getrockneter pulverisierter Form in Wasser zum Quellen bringt, unter Zusatz von etwas Essigsäure und Dextrin längere Zeit erwärmt bzw. zum Kochen erhitzt und dann erstarren läßt.

4. Carrageen, sog. Irländisches Moos, s. Bd. **III**, 110. Mit 20 Tl. Wasser gekocht, liefert Carrageen beim Erkalten eine Gallerte, die durch Jod nicht blau gefärbt wird, also keine Stärke enthält. Carrageen enthält außer Methylpentosen- und Glucosegruppen ein Galaktan, Fructosan und wenig Pentosan. Die größte Menge, besonders des amerikanischen Carrageens, wird technisch verwendet und ist ein wichtiges Ersatzmittel des Gummis in der Zeugdruckerei, der Appretur, der Papierfabrikation und der Textilindustrie. Es wird auch bei der Herstellung von Stroh- und Filzhüten sowie auch zum Klären von Honig benutzt. Medizinisch wird das Carageen zur Herstellung haltbarer Lebertranemulsionen und zur Fabrikation des „Cataplasma artificiale"-Lelièvre gebraucht. Nach dem *D. R. P.* 61703 erhält man eine klare, geruchlose und haltbare Flüssigkeit von starker Klebkraft durch Kochen von Carrageen in einer Kaliumcarbonatlösung, Eindampfen und Filtrieren der Lösung und Zusetzen von erwärmtem Wasserglas, Kandis und Glycerin.

ANDÉS (Gummi arabicum und dessen Surrogate. 1896, S. 170, Hartleben-Verlag) teilt folgende Vorschrift zur Herstellung eines Carrageenschleimes mit: 5 *kg* Carrageen werden mit 70—90 *l* heißem, jedoch nicht kochendem Wasser übergossen und eine Zeitlang darin stehen gelassen. Dann gibt man 1—1,5 *kg* in heißem Wasser gelöste Soda hinzu. Der so entstehende Schleim wird durch ein Sieb geseiht, die zurückbleibende Masse nochmals mit heißem Wasser übergossen (ohne Soda), durchgerührt und 2 Tage stehen gelassen, dann abgegossen und der Rückstand nochmals mit heißem Wasser übergossen und diese letzte Lösung mit den beiden ersten vereinigt. Auf diese Weise hat man etwa 210 *l* Schleim erhalten.

5. Die Hausenblase (s. Bd. **III**, 745 und Bd. **V**, 599). Der Hauptbestandteil der Hausenblase ist Kollagen bzw. Glutin. Die Hausenblase gilt seit alter Zeit als edelstes Klebemittel; jedoch steht ihrem ausgedehnten Gebrauche ihr hoher Preis entgegen. In der pharmazeutischen Industrie wird sie zur Herstellung des sog. Englisch-Pflasters benutzt, welches etwa folgendermaßen hergestellt wird:

50 Tl. möglichst fein zerschnittene Hausenblase werden mit 200 Tl. Wasser 24^h lang zum Quellen bei Zimmertemperatur angesetzt und dann im Dampfbade erhitzt, bis der größte Teil in Lösung gegangen ist. Dann wird durchgeseiht und der ungelöste Rückstand mit 200 Tl. Wasser in gleicher Weise behandelt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden im Dampfbade auf 300 Tl. eingedampft und 1 Tl. Zucker hinzugegeben. Mit der ziemlich kalten Masse wird sodann ausgespannter Seidentaffet mittels eines breiten, weichen Pinsels bestrichen, u. zw. werden 3 Striche in kühlem, die anderen in mäßig geheiztem Raum aufgetragen. Jeder Anstrich muß trocken sein, ehe der nächste aufgetragen wird. 50 *g* Hausenblase sind notwendig zur Herstellung von 5000 cm^2 Pflaster. Die Rückseite des Klebtaffets wird mit Benzoetinktur, die mit der gleichen Gewichtsmenge 96%igen Alkohols verdünnt ist, bestrichen.

Als ***künstliche Klebestoffe*** kommen in Betracht: Gelatine und Leim, Kleister, Pflanzenleime bzw. Kaltleime.

1. Unter Gelatine und Leim faßt man zusammen: Gelatine, Leder- oder Kölner-Leim, Knochenleim, Mischleim, Leimgallerte oder Faßleim. Über die Gewinnung der verschiedenen Gelatine- und Leimsorten vgl. den Beitrag „Gelatine und Leim" (Bd. **V**, 577).

Für die Klebekraft des Leimes ist sowohl seine Herstellung wie auch seine weitere Verarbeitung von großer Bedeutung. Im allgemeinen darf man sagen, daß der Lederleim bei richtiger Behandlung die höchste Klebkraft äußert. Zur Bereitung der Leimlösung verfährt man zweckmäßig so, daß der gebrochene Leim in Wasser von Zimmertemperatur etwa $12—24^h$ gequellt wird; man gießt dann das überschüssige Wasser ab und erwärmt die gequollene Leimmasse im Wasserbade bis zur Lösung. Erhitzung über direktem Feuer ist schädlich, da sie zu teilweiser Überhitzung und Zersetzung führt; auch sehr häufiges Wiederholen der

Verflüssigung im Wasserbade beeinträchtigt die Klebkraft. Alle derartigen Lösungen haben den Nachteil, daß sie beim Erkalten gelatinieren. Um vorzeitiges Gelatinieren auf der Leimfläche zu vermeiden, ist es zweckmäßig, die Leimlinge etwas anzuwärmen.

Zur Prüfung des Tischlerleims auf Bindevermögen bedient sich RUDELOFF (Mitteilg. des Materialprüfungsamtes **1918**, 2; **1919**, 33) des Zerreißungsversuches: 2 Holzplatten aus Rotbuche werden Hirnfläche auf Hirnfläche verleimt und nach dem Trocknen in eine Zerreißmaschine gebracht, in welcher der Angriff beider Zugkräfte in der durch die Leimfuge gehenden Ebene liegt. Die Verleimung ohne besondere Vorwärmung der Hölzer ergab bessere Werte als die Verleimung von im geschlossenen Trockenschrank höher vorgewärmter Hölzer. Die Größe der Belastung, unter der die Leimfuge trocknet, ist von geringem Einfluß. Langholzverleimungen liefern bei denselben Leimlösungen höhere Festigkeit als Hirnholzverleimung.

Leimlösungen werden durch Tonerde, Chromoxyd, Formaldehyd, Gerbsäure und ähnliche Stoffe gefällt, mithin wird die Leimsubstanz durch sie unlöslich gemacht. Davon macht man Gebrauch z. B. bei der Bereitung von Chromatleim.

Eine Lösung von 10 Tl. Gelatine oder Leim in 50 Tl. Wasser wird im Dunkeln mit einer Lösung von 0,5 Tl. Kaliumbichromat in 10 Tl. Wasser vermischt. Die Lösung wird im Dunkeln aufgetragen und dann dem Licht ausgesetzt; hierdurch wird die Chromsäure zum Teil zu Chromoxyd reduziert und der Leim unlöslich in Wasser gemacht. Indessen sei darauf hingewiesen, daß ein solcher unlöslicher Leim nicht auch wasserdicht ist.

2. Kleister. Wird eine wässerige Aufschwemmung von Stärkekörnern erwärmt, dann entstehen aus den Stärkekörnern bei einer für die verschiedenen Stärkearten verschiedenen, aber bestimmten Temperatur unter Wasseraufnahme zähe Tropfen, die zu einer weichen Gallerte, dem Kleister, zusammenfließen. Die Verkleisterung entspricht einer Quellung bei erhöhter Temperatur. Bei der Quellung nimmt einerseits das Volumen der Stärkekörner an sich bis zum 125fachen zu, andererseits jedoch findet insofern eine Volumenverminderung statt, als das Volumen der gequollenen Stärke kleiner ist als das Volumen der trocknen Stärke + dem Volumen des zur Quellung benötigten Wassers. Bei weiterem Erhitzen des Stärkekleisters in Wasser kommt es schließlich zur Bildung einer Lösung. Dabei findet ein weitgehender irreversibler physikalischer und chemischer Abbau des Stärkemoleküls statt. Die Stärke ist also der Gelzustand, der bis zum Sol sämtliche Zwischenzustände infolge Hydration durchläuft. Der Stärkekleister ist in einem reversiblen Zustande, jedoch beschränkt; der Kleister, der Gallertzustand, geht nämlich infolge Synaeresis wohl wieder in den Gelzustand über, bildet aber natürlich niemals wieder ein Stärkekorn mit seinen charakteristischen Schichtungen. Ferner ist der Solzustand nicht wieder in die Gallerte, den Stärkekleister, rückführbar. Alle Stärkekleister sind beim Altern stark der Synaeresis unterworfen, deren Eintritt von der Art der Stärke, der Dispersität des Kleisters und der Temperatur abhängt. Ein Kartoffelstärkekleister kann gegebenenfalls schon nach einem Tage der Synaeresis verfallen, also der Kontraktion des Gels unter Abscheidung von Flüssigkeit. Mit der Synaeresis ist ein fast vollständiger Rückgang der Klebekraft verbunden. Die bei der Gärung eines Stärkekleisters hervorgerufenen Erscheinungen sind natürlich nicht identisch mit Synaeresis. Für die Kleisterbereitung pflegt man sich nicht an die Verkleisterungstemperatur zu halten, sondern bis nahe zum Sieden zu erhitzen, indem man die in wenig kaltem Wasser aufgerührte Stärke in kochendes Wasser oder umgekehrt das kochende Wasser in die Stärkemilch unter Rühren gießt. Erhitzen unter Druck auf etwa 120° und darüber ist schädlich, weil hierdurch der Kleister seine Dickflüssigkeit verliert. Bleibt der erkaltete Kleister sich selbst überlassen, so tritt bald eine Gärung ein, welche mit dem Auftreten von Milchsäure, Butter- und Essigsäure verbunden ist; mit diesem Sauerwerden scheidet sich der Kleister in Gallerte und eine wässerige Lösung unter entsprechendem Verlust an Klebkraft.

Unter gleichen Herstellungsbedingungen ist der Kartoffelstärkekleister in der Hitze sehr dick und steif. Weizenstärkekleister ist in der Hitze sehr dünn, wird aber beim Erkalten sehr dick; er besitzt ein vorzügliches Klebe- und Verdickungsvermögen und übertrifft hierin den Kartoffelstärkekleister, widersteht auch länger als dieser dem Sauerwerden. Maisstärke liefert einen sehr dünn-

flüssigen, klaren Kleister, der auch beim Erkalten nur langsam erstarrt; doch steift er besser als Weizenstärkekleister. Auch der aus Reisstärke erzeugte dünnflüssige, klare und ziemlich haltbare Kleister besitzt ein höheres Steifungsvermögen als Weizen- bzw. Kartoffelstärkekleister.

Die Verkleisterungstemperatur der Stärke wird durch die Gegenwart verschiedener Krystalloide sehr wesentlich beeinflußt. Dahingehende Beobachtungen sind schon älteren Datums und gehen zurück bis auf Untersuchungen von P. BÉCHAMP (1856) und F. MOHR (1860), nach denen Zinkchlorid bei gewöhnlicher Temperatur quellend auf Stärke einwirkt. Die einzelnen Krystalloide, die hier in Frage kommen, sollen nicht einzeln aufgezählt werden; ausführliche Untersuchungen über die Quellungstemperatur in Gegenwart von Krystalloiden hat SAMEC (Kolloidchemie der Stärke, Dresden 1927, S. 173) ausgeführt. Besonders zu erwähnen ist das Verhalten der Stärke in alkalischen Medien. Bereits in äußerst verdünnten Lösungen kann ein Herabdrücken der Verkleisterungstemperatur festgestellt werden, welche mit steigender Laugenkonzentration derart absinkt, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Kleisterbildung erfolgt. Diese mit Ätzkali oder Ätznatron bereiteten Kleister werden in großen Mengen fabrikmäßig hergestellt. Die Tatsache, daß verschiedene Krystalloide eine Kleisterbildung bei gewöhnlicher Temperatur ermöglichen, wurde vielfach zur Lösung des technisch außerordentlich wichtigen Problems verwendet, ein mit kaltem Wasser Kleister lieferndes Stärkepräparat in den Handel zu bringen. Hierher gehören z. B. die Präparate von KANTOROWICZ.

Die Klebfestigkeit des Stärkekleisters ist abhängig von der Streichfähigkeit und der Viscosität. Um die Kleisterzähigkeit zu prüfen, bestimmen BROWN und HERON (*A.* **199**, 165) das Gewicht, welches nötig ist, eine dünne Glasplatte in einen aus 3 *g* Stärke und 100 *g* Wasser hergestellten Kleister einzudrücken. DAFERT (*Landwirtschl. Jahrbch.* **1896**, 259) bestimmt die Zeit, in der eine gegewisse Kleistermenge bestimmter Konzentration aus einer Capillarröhre ausfließt. THOMSON (*Dinglers polytechn. Journ.* **261**, 88) mißt die Tiefe, bis zu welcher ein aus 30 *cm* Höhe fallender Fallkörper in den Kleister eindringt. SCHREIB (*Ztschr. angew. Chem.* 1888, 694) rührt Stärke mit Wasser in einem Schälchen an und verkleistert sie über einem Bunsenbrenner unter ständigem Rühren. In dem Augenblick, wo der Kleister durchsichtig wird und dann beginnt aufzuschäumen, wird er vom Feuer genommen und noch einige Zeit gut gerührt; das Kochen soll nicht länger als 1′ dauern. Nimmt man 4 *g* Stärke und 50 *g* Wasser, so soll eine normale Stärke einen nach dem Erkalten festen Kleister geben, der nicht aus dem Schälchen fließt. SAARE und MARTENS (*Ztschr. Spiritusind.* **26**, 437) bestimmten die Zähigkeit von Stärkekleistern dadurch, daß sie 9 *g* Stärke mit 191 *g* heißem Wasser anrührten und nach 20stündigem Stehen die Kraft bestimmten, welche notwendig war, um eine 3 *cm* tief eingesenkte Messingplatte von 22 *mm* Durchmesser herauszuziehen. J. WOLFF und A. FERNBACH (*Compt. rend. Acad. Sciences* **140**, 1404 [1905]) stellten das Verhältnis der Ausflußzeit fest, die eine bestimmte Menge Wasser bzw. dasselbe Volumen einer Stärkelösung zum Ausfließen aus einer Bürette brauchen. Mit dem STORMERschen Viscosimeter arbeiteten RASK und ALSBERG (Cereal Chemistry **1**, 7 [1924]): Ein Zylinder wird in dem zu untersuchenden Medium durch passende Kraftübertragung unter dem Einflusse eines Gewichtes (100 oder 150 *g*) in Rotation versetzt und sodann die Zeit bestimmt, in welcher der Rotationszylinder in dem betreffenden Medium eine gewisse Anzahl von Umdrehungen, z. B. 100, ausführt. Die Angaben dieser Apparatur sind zunächst relativ, können aber durch Eichung mit irgend einer Vergleichslösung bekannten Gehaltes in absolute Werte übergeführt werden. M. SAMEC (*Kolloidchem. Beih.* **4**, 132 [1912]) benutzt das OSTWALDsche Viscosimeter und nimmt das Verhältnis $\eta = \frac{s \cdot t}{s_1 \cdot t_1}$ als Ausdruck der relativen inneren Reibung, bezogen auf Wasser = 1, an. Da verschiedene Viscosimeter hierbei verschiedene Werte lieferten, schlug SAMEC vor, immer dasselbe Instrument zu benutzen. Eingehende theoretische Erörterungen über die Viscosität – den Störungswiderstand – findet man in den klassischen Arbeiten von SAMEC, in den *Kolloidchem. Beih.* veröffentlicht; sie sind zusammengestellt mit den einschlägigen Versuchen anderer Autoren in dem ausgezeichneten Buche von SAMEC, „Kolloidchemie der Stärke“ (Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden **1927**). Es ist nicht möglich, sich hier eingehend über diese Fragen zu verbreiten, die übrigens auch wohl noch nicht alle beantwortet sind. Sicherlich sind Beziehungen zwischen Klebefähigkeit und Viscosität bei Stärkekleister vorhanden, die aber durch die Vorgänge beim Altern des Kleisters Störungen erfahren. Beim Kleister sind eben die Verhältnisse recht kompliziert und die Faktoren, mit denen man rechnen muß, zahlreich. Ganz Ähnliches läßt sich von der Oberflächenspannung des Kleisters sagen. Bei den Stärkelösungen finden wir, daß die während des Alterns ablaufenden Vorgänge ähnlich wie in der Viscosität auch im capillaren Verhalten ihren Ausdruck finden, indem mit zunehmender Flockung bei genügend verdünnten Lösungen die Oberflächenspannung abnimmt. Es sind hier Lücken zwischen der Bewertung dieser Erscheinungen und der Klebekraft vorhanden, die auszufüllen eine interessante und wirtschaftlich lohnende Arbeit sein würde.

Kleister und Schleim aus Johannisbrotkernmehl. Eine Verarbeitung von geschälten und gemahlenen Johannisbrotkernen ist bisher nur in geringem

Maße erfolgt, da geschälte und entkeimte Kerne in größerer Menge im Handel kaum zu erhalten waren. Seit einiger Zeit gibt es aber ein solches Mehl guter Qualität in genügender Menge zu kaufen. Es wird z. B. von der Firma MAX HAENELT & CO. in Hamburg angeboten. Der Preis ist jedoch noch recht hoch; es kosten 100 *kg* etwa 235 M. Wegen der ganz außerordentlich hervortretenden Geeignetheit zur Herstellung von Klebstoffen, von Schlicht- und Appreturmitteln und wegen seiner Fähigkeit, Farben zu binden und in Suspension zu halten, soll an dieser Stelle auf dieses merkwürdige Mehl hingewiesen werden.

Die Johannisbrotkerne sind die Samen des sog. Johannisbrotes, der Frucht eines aus Syrien und Palästina stammenden, in den meisten Mittelmeerländern und auf den zugehörigen Inseln angebauten Baumes. Die Kerne enthalten etwa 11–12% Feuchtigkeit, 18–19% stickstoffhaltige Substanzen, 62% Kohlenhydrate (Carubin, keine Stärke) und 2,3% Fett. Das Kohlenhydrat Carubin $(C_6H_{10}O_5)_n$ wird beim Lagern und Keimen und in Gegenwart von Wasser durch das ebenfalls in den Samen vorhandene hydrolysierende Enzym, die Carubinase, in Carubinose, einen mit Mannose identischen Zucker, übergeführt. Das Carubin ist ein Galaktomannan; es liefert bei der Hydrolyse neben wenig Galaktose hauptsächlich d-Mannose; $^4/_5$ des Samens bestehen aus diesem Galaktomannan, vorwiegend im Zustande von Hemicellulose; ein Teil des Mannans ist auch als Mannocellulose vorhanden. Ferner enthalten die Samen chemische Verbindungen von Eiweißstoffen mit Kohlenhydraten, sog. Glucoproteide; es sind das Schleimstoffe oder Mucine, die in Beziehung zu den Pektinstoffen (s. d.) stehen und außer Cellulosegruppen noch Pentosegruppen enthalten.

Aus den von den Keimen befreiten Samen kann durch Ausziehen mit Wasser ein wertvoller Klebstoff gewonnen werden. Schon im Jahre 1834 hatte GRIEUMARD für die Darstellung eines tragantähnlichen Gummis ein Patent genommen. NIEMÖLLER in Gütersloh gewinnt nach dem *D. R. P.* 60 251 den Klebstoff, indem er die geschälten und zerkleinerten Kerne einem besonderen Sichtverfahren unterwirft, wodurch sich der Klebstoff abscheiden läßt (BREUER, Kitte und Klebstoffe, 2. Aufl., S. 104); er ist klar, von heller gelblicher Färbung und klebt stark. Siehe auch *D. R. P.* 89435 von P. C. CASTLE. Nach dem *D. R. P.* 98435 werden die enthülsten Kerne mit Wasser bei 71–82° ausgelaugt, dem so gewonnenen Extrakt noch Mehl und Salzsäure zugesetzt und so Klebkraft und Ausbeute erhöht; der Klebstoff ist ungefärbt und haltbar. Nach dem *D. R. P.* 189 515 wird ein Klebstoff hergestellt, der sich Tragasolgummi nennt; aus ihm werden verschiedene Bindemittel hergestellt. J. F. AUDIBERT arbeitet nach dem *D. R. P.* 451 984 [1925] und erhitzt die geschälten Kerne vor dem Auslaugen so lange mit Wasser, bis sie ein goldbraunes Aussehen erhalten; man gewinnt den Klebstoff in sehr guter Ausbeute.

Allgemeines über den Johannisbrotbaum und die Verwendung des in seinen Kernen vorkommenden Schleims als Appreturmittel teilt STEUCKARDT in der Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie **29**, 319 [1926] mit.

3. Pflanzenleime bzw. Kaltleime. Diese Klebestoffe werden aus pflanzlichen Rohmaterialien hergestellt; sie sollen Tierleim ersetzen, werden aber nicht wie dieser warm, sondern kalt verwendet. Als Ausgangsmaterial verwendet man in der Hauptsache Stärke und Mehl, ferner Gummi arabicum, Tragant, Agar, Zucker, Casein, Sulfitlauge, Dextrin und Stärkezucker. Der durch den Namen „Kaltleim" zum Namen „Tierleim" ausgedrückte Gegensatz ist in neuerer Zeit nicht mehr ganz vorhanden, da man es inzwischen verstanden hat, auch den Tierleim durch geeignete Behandlung mit gewissen Chemikalien (Säure, Zinkchlorid, Zucker, Kalk, Calciumchlorid, Harnstoff) für Kaltleimung geeignet zu machen. Die älteren Verfahren sind in dem Buche von C. BREUER (Kitte und Klebstoffe, 2. Aufl. S. 78, Leipzig 1922) zusammengestellt, die neueren Verfahren erwähnt auch R. E. LIESEGANG (Kolloide in der Technik, S. 18, Dresden 1923, Th. Steinkopff), der sich selbst mit besonderem Erfolge mit diesen Klebestoffen beschäftigt hat. Die Kaltleimindustrie ist eine große, bedeutende Industrie geworden; ihre Erzeugnisse sind wohlfeil und ausgiebig, und die neue Industrie der automatischen Klebemaschinen, die Tierleim nicht verwenden kann, sorgt für genügenden, ständig wachsenden Absatz. Die Fabrikation der Kaltleime haben unter anderen beschrieben: H. WAGNER (*Chem.-Ztg.* **47**, 289, 123), W. HACKER (Chemikalien-Markt **1920**, 3, 4), RR. (*Kunststoffe* **14**, 54, 118 [1924]), MATZDORFF (*Chem.-Ztg.* Chem. techn. Übers. **44**, 275 [1920]; Textilberichte **1920**, 1, 56), R. E. LIESEGANG (Kolloide in der Technik, Dresden 1923, 20) und R. KISSLING (Leim und Gelatine, Stuttgart 1923, S. 134–135). Eine praktische Einteilung der vielen verschiedenen Sorten gibt MATZDORFF auf Grund der Rohstoffe, die hier übernommen wird.

Abteilung I. Flüssige, weiche, halbweiche bzw. pastenförmige Leime.

Gruppe 1. Ausgangsmaterial: Stärke (fast ausschließlich der Kartoffel). *a)* Aufgeschlossen mit Alkalien; *b)* aufgeschlossen mit Salzen.

Gruppe 2. Ausgangsmaterial: Dextrin (Kartoffelröstprodukt). *a)* Alkalische Leime; *b)* neutrale Leime; *c)* saure Leime.

Gruppe 3. Ausgangsmaterial: Stärkesirup.

Gruppe 4. Ausgangsmaterial: Casein.

Gruppe 5. Ausgangsmaterial: Sulfitcelluloseablauge.

Gruppe 6. Ausgangsmaterial: Mehle von Getreide, Gummistoffe, arabin- bzw. bassorinhaltige Pflanzenschleime.

Abteilung II. Pulverförmige Pflanzenleime.

Gruppe 1. Ausgangsmaterial: Stärke. *a)* Lösliche Stärke; *b)* Quellstärke, auch wohl als „lösliche Stärke" im Handel.

Gruppe 2. Ausgangsmaterial: Dextrin.

Gruppe 3. Ausgangsmaterial: Casein, meist unter dem Namen „Trockenkleber" im Handel.

Die Pflanzenleime der Abteilung I, Gruppe 1, die von Stärke ausgehen, werden besser durch den Ausdruck „Kleister" charakterisiert. Es erscheint jedoch nicht unberechtigt, dem gewöhnlichen Kleister — wie oben — eine Sonderstellung einzuräumen. Wie schon erwähnt, kann die Quellung der Stärke außer durch heißes Wasser auch durch verschiedene Chemikalien bei gewöhnlicher Temperatur erreicht werden. Dieser Vorgang erfordert indes eine große Kraftübertragung und kann deshalb nur in stabilen Bottichen mit Rührwerken (s. Knetmaschinen, unter Mischen) erreicht werden. Zu der im Bottich angerührten Stärke gibt man Laugen oder Salzlösungen von etwa 30—40° *Bé*, mit gleichen Raumteilen Wasser vermischt, in kleinen Portionen oder dünnem Strahl hinzu, wodurch sich augenblicklich eine zähe Masse bildet, die man durch Kneten verarbeitet, bis bei einer anfänglichen Aufwendung von etwa 10 *PS* in etwa 2—3^h ein homogener Kleister entsteht, der schließlich mit Säure (meist Salpetersäure) neutralisiert und mit mehr oder weniger Konservierungsmitteln versetzt wird.

Ein Standard für den alkalischen Kleister würde etwa folgender Formel entsprechen: Kartoffelstärke 15—18%, Natriumhydroxyd 2%, Salpetersäure 5%, Wasser 78—75%, die den bekannten Javaleim, Glucoldin extra, Atlantine, ergibt, während Postkleister annähernd 90% Wasser aufweist. Der bekannte Malerleim enthält noch Harzseife.

Zum Aufschließen mit Salzen dienen vorzugsweise Chlormagnesium und Chlorcalcium oder beide neben Ätznatron; diese Kleister werden unter dem Namen Chinaleim und Pergamynleim angetroffen, u. zw. die Calciumware meist mit saurer Reaktion (Salpetersäure bzw. Phosphorsäure). Als grundlegende Zusammensetzung kann hier gelten: Kartoffelmehl 18—20%, Natriumhydroxyd 1%, Chlormagnesium (wasserfrei) 8%, Chlorcalcium (wasserfrei) 4%, Salpetersäure 2%, Wasser 67—65%.

Hier ist besonders der von E. Stern (*Chem.-Ztg.* **44**, 693 [1920]) zuerst hergestellte und von der Firma F. Sichel-Hannover in den Handel gebrachte Sichel-Holzleim oder Xanthogenatleim zu erwähnen, der nach dem *D. R. P.* 319012 hergestellt wird. Er besteht aus den xanthogensauren Verbindungen schwach abgebauter Stärke oder Cellulose, welch letztere durch Hydrolyse oder Oxydation gewonnen werden. Als Reaktionsprodukt zwischen Alkalistärke und Schwefelkohlenstoff entstehen die der Viscose analogen Stärkexanthogensäureester. Die Stärke wird mit Schwefelkohlenstoff durchtränkt und dann mit 15—20%iger Natronlauge behandelt. Es entsteht das Natriumsalz, welches fast genau nach dem Verhältnis $C_6H_{10}O_5 : CS_2 : NaOH$ gebildet wird. E. Stern (*Journ. prakt. Chem.* **101**, 308) stellte fest, daß der aus Stärkexanthogenat bestehende Xanthogenatleim den Holzleimen vorzuziehen ist und sie an Klebkraft weit übertrifft. Die Stärkexanthogenate sind honiggelbe bis rötliche Kolloide mit schwach charakteristischem Geruch, verhältnismäßig sehr temperaturbeständig. Auch Mischungen von Stärke- und Cellulosexanthogenaten werden verwendet. Durch einen Zusatz von ungebundener Stärke

kann die Haltbarkeit erhöht werden. Die Xanthogenate bilden Sole, die nach dem Aufstrich auf die zu leimenden Flächen unter dem Einfluß der Luft in Gele von großer Bindekraft übergehen. Allerdings tritt dies allmählich auch bei längerer Aufbewahrung des Soles ein. Diesem Vorgang entgegen wirkt der Zusatz freier Stärke; beide Stoffe verhalten sich gegenseitig als Schutzkolloide.

Lösliche Stärke wird erhalten durch Einwirkung von organischen und anorganischen Säuren auf natürliche Stärke bei Gegenwart oder Ausschluß von Wasser, durch Einwirkung von Ätzalkalien, von oxydierenden Mitteln, wie Chlor, Hyperchloriten, Perborat, Percarbonat, Permanganat, Persulfat, Wasserstoffsuperoxyd, Ozon u. dgl. Die lösliche Starke gibt mit heißem Wasser nicht wie die natürliche Stärke einen Kleister, sondern eine mehr oder weniger klare und leicht bewegliche Lösung, die nach dem Abkühlen meist zu einer weißen, salbenartigen Masse erstarrt bzw. in einigen Fällen flüssig bleibt und sich kaum trübt KANTOROWICZ stellt nach dem *D. R. P.* 250405 kaltwasserlösliches Stärkemehl her, indem er 100 *kg* Stärke mit 100 *l* Wasser verrührt und diese Stärkemilch auf Walzentrockenapparaten bei über 150° gleichzeitig verkleistert und trocknet. Die so gewonnenen Stärkeflocken werden alsdann gemahlen (PAROW, *Ztschr. Spiritusind.* **45**, 169 [1922]).

Ein neues Mittel zum Aufschließen von Stärke ist das Aktivin (Bd. **I**, 192); 1% der verwendeten Stärke an Aktivin genügt. Die Stärke wird in der 10fachen Menge Wasser suspendiert, das Aktivin hinzugegeben und durch Einleiten von direktem Dampf die Flüssigkeit zum Kochen gebracht. Bei ungefähr 60° bildet sich Kleister, der sich bei weiterem Kochen (5—15′) allmählich verflüssigt. Die erhaltene Stärkelösung ist neutral, klar, farb- und geruchlos, und je nach der angewendeten Aktivinmenge und der Kochdauer schwankt die Viscosität zwischen Sirupdicke und Wasserflüssigkeit. Ein Abbau von Stärke in Dextrin oder noch kleinere Spaltstücke, wie Maltose und Glucose, findet hierbei nicht statt.

Zur Überführung von Stärke in Kleister empfiehlt *Kalle* die „Biolase flüssig C 3" (Bd. **II**, 394). 10 *kg* Kartoffelstärke werden mit 15 *l* Wasser von 50° angerührt und 75 cm^3 der Biolase zugesetzt. Diese Aufschwemmung wird unter Rühren in 15 *l* kochendes Wasser gegeben. Nun rührt man, nachdem der Dampf abgestellt ist, 10′ lang um und kocht dann noch 15′, worauf man bis zum Erkalten rührt.

Die Leime der Gruppe 2, die eigentlichen Repräsentanten des Kaltleims aus Dextrin (Bd. **III**, 627), benötigen zu ihrer Herstellung meist der Wärmezufuhr. Zweckdienlich arbeitet man in schmiedeeisernen Dampfkochapparaten (Doppelwandkesseln) mit Rührwerk. Dextrin wird in Wasser mehr oder weniger gelöst, der Lösung zur Behebung des unangenehmen Dextringeruchs Natriumbisulfit zugegeben und alsdann Alkali und Borax in wechselnder Menge. So erhält man etwa folgende Typen:

	a)	*b)*	*c)*
Dextrin	50,0%	50,0%	60,0%
Natriumbisulfit	0,5%	0,5%	0,25%
Natriumhydroxyd	1,0%	—	—
Natriumtetraborat	3—4,0%	5,0%	—
Wasser	45,0%	45,0%	40,0%

Man wählt für *a* ein dunkles, für *b* ein mittleres und für *c* ein helles Dextrin gelber Farbe. Um die Dextrosemenge möglichst einzuschränken, zieht man beim Rösten der Stärke Salpetersäure der Salzsäure vor; denn Dextrose vermindert stark die Viscosität des Leimgutes. Alkali bedingt Dunklung des Leimes, zugleich aber auch, allerdings abhängig von der Art des Dextrins, ein „Glasigwerden" und ferner das Fadenziehen, das charakteristische „Spinnen". Bisulfit hingegen hellt den Leim auf. Zu der Gruppe gehören: Russischer Schnellbinder, Triplextin, Kolon, Salikum, Arabingummi, Syrokoll.

Unter die Gruppe 3, deren Leime aus Stärkesirup gewonnen werden, fallen: Brillantgummi, Viktorialeim, Bureaugummi u. s. w. Bekanntlich besteht Stärke-

sirup im Mittel aus je 40% Dextrose und Dextrin, unterscheidet sich also qualitativ nur wenig von einer Dextrinlösung. Fügt man zu Stärkesirup etwas Alkali (Natriumhydroxyd oder Borax), so gewinnt man eine hochviscose Klebstofflösung von sehr bald trocknendem glänzendem Aufstrich. Man gibt in einen emaillierten oder verbleiten Kessel mit Rührwerk Bonbonsirup, setzt eine Lösung von Borax noch heiß hinzu und nach gutem Mischen das Ätzkali, schließlich noch ev. schweflige Säure, Formalin u. s. w. Als Darstellungstyp kann hier gelten: Bonbonsyrup 42° *Bé* 75,0%, Wasser 18,0%, Borax 5,0%, schweflige Säure 1,0%, Natriumhydroxyd 1,0%.

Die Casein-Pflanzenleime (Gruppe 4), die eigentlich nicht pflanzlichen Ursprungs sind, aber zum Unterschied vom Knochen- und Lederleim von der Industrie als Pflanzenleim deklariert werden, haben während der letzten Jahre an Interesse gewonnen, weil die Flugzeugindustrie Caseinkaltleime forderte. Die Erzeugung ist grundsätzlich die bisher geschilderte: Casein wird zu etwa 30% mit Wasser gekocht, dem man etwa 1% Natriumhydroxyd, Soda, Borax oder des besseren Trocknens wegen Ammoniak zusetzt (s. auch Bd. **III**, 119).

Sulfitcelluloseablauge (Gruppe 5) ist erst seit etwa 15 Jahren in großen Mengen für Klebzwecke in Gebrauch gekommen (s. Bd. **VI**, 198). Die dunkle Farbe der eingedickten Lauge und ihr unangenehmer Geruch hinderten eine weitgehende Verbreitung in den meisten Industrien. Durch Einwirkung von Säuren oder Sulfiten u. dgl. hat man indes in den letzten Jahren verstanden, aus der Ablauge von etwa 32° *Bé* einen technisch brauchbaren Klebstoff zu schaffen.

Die zur Gruppe 6 gehörenden Pflanzenleime aus Mehl beanspruchen keine wirtschaftliche Bedeutung, abgesehen von einigen meist aus Roggenmehl bereiteten Produkten, die die Schuhfabrikation verbraucht.

Die Abteilung II umfaßt „trockene Pflanzenleime". Sie sind dazu bestimmt, das Kochen ex tempore von Stärkekleister zu vermeiden und das arabische Gummi zu ersetzen. Soweit sie als Ausgangsmaterial Stärkemehl (*a* und *b*) erfordern, vgl. darüber „Stärke".

Bei der Gruppe 2 — Pflanzenleim aus Dextrin — ist eigentlich nur ein Produkt erwähnenswert, das Gummi germanicum, ein geruchloses, gekörnt in den Handel kommendes Dextrin. Gewonnen wird es aus einem bei Gegenwart von Salzsäure gerösteten Dextrin, dessen Lösung durch Chlor gebleicht und über Tierkohle filtriert wird. Das Filtrat wird im Vakuum abgedunstet und das Trockengut mittels eines Stachelwalzwerkes zerkleinert. Dieses Gummi ist imstande, das arabische in vielen Fällen zu ersetzen, besitzt aber diesem gegenüber den großen Nachteil, daß es wegen seines Gehalts an Dextrose sehr hygroskopisch ist.

Die Gruppe 3 führt unter dem Kennwort „Trockenkleber" Caseinpflanzenleime auf, deren Urtyp vermutlich das in Amerika und England bekannte „Albuminoid Glue" gewesen ist. Dieses besteht aus einer Mischung von Casein und Borax; letzterer ermöglicht beim Erwärmen mit Wasser auf 70° eine homogene Lösung des an sich ja unlöslichen Caseins. Meist weisen die verwandten Qualitäten nicht Borax auf, sondern das billigere Natriumcarbonat.

Als Typ zur Herstellung eines Trockenklebers kann folgende Vorschrift dienen: Casein 90%, Natriumcarbonat (wasserfrei) 7,5%, β-Naphthol 2,5%. Daneben finden sich noch Zusätze von Dextrin bzw. Quellstärke. Diese Kleber sind, wie schon ihr Name sagt, als Ersatz für Wiener Leim oder Schusterpapp gedacht, der bekanntlich aus Weizenkleber gewonnen wird.

Für die ***Konservierung von Klebstoffen*** kommen hauptsächlich in Frage: Formalin, Benzoesäure nebst ihren Salzen und die Chlorbenzoesäure. Durch Untersuchungen festgestellt worden sind in zahllosen Pflanzenleimen ferner: Phenol, Naphthol, Thymol, Salicylsäure, Alaun und ätherische Öle.

Formalin wird stets in der üblichen Menge von 1‰ angewendet. Da manche Pflanzenleime, insbesondere die Stärkekleister, welche nur mittels Natriumhydroxyds

aufgeschlossen worden sind, infolge ihres hohen Wassergehalts sehr empfindlich gegen Bakterien und Schimmelpilze sind, nimmt man hier mit Erfolg die entwicklungshemmende Wirkung der Benzoesäure und ihrer Salze zu Hilfe. Bei der freien Säure beginnt die konservierende Wirkung bei der Konzentration von $^1/_2$‰ und ist besonders stark bei saurer Reaktion, während bei neutraler oder alkalischer Reaktion die Wirkung wesentlich schwächer und kürzer ist. Daran liegt es auch, daß man vom Natriumsalz der Benzoesäure wohl in sauren Kleistern bzw. Leimen mit einem Zusatz von 1‰ auskommen kann, bei neutralen oder alkalisch reagierenden Produkten den Zusatz aber erhöhen muß. Um einen Kleister im Winter gegen Frost zu schützen, setzt man Chlorcalcium oder Chlormagnesium zu.

Uber die Art der ***Verwendung*** von Pflanzenleimen und ihre Vorteile vor dem gewöhnlichen Leim gibt MATZDORFF (Rundschau über Spielwaren u. s. w. Nürnberg-Plauen 1912, Nr. 89, S. 1258) folgendes an:

1. Tierleim enthält hier und da Säure, deren Einwirkung mehr oder weniger empfindliche Farben (Papier- und Holzverarbeitung) zum Opfer fallen. 2. Tierleim trocknet zu schnell. Das macht beispielsweise nach dem Aufziehen von Karten, Plänen, Plakaten und der Herstellung von Kulissen u. s. w. ein nachträgliches Falzen und Glätten unmöglich. Pflanzenleim indes läßt das sehr wohl zu, trocknet nicht so schnell, daß ein Glätten ausgeschlossen ist, und klebt doch so rechtzeitig, daß ein Verschieben der Überzüge nicht stattfinden kann (Bildung von Vakuolen). 3. Beim Leimen von Pappe auf Holz ruft Tierleim durch sein schnelles Trocknen unerwünschte häßliche Krümmungen hervor. 4. Gehärtete Pappen entziehen dem tierischen Leim weniger leicht das Wasser und sind beim Gebrauch von Pflanzenleimen viel wasseraufnahmefähiger. 5. Pflanzenleim ist billiger als Tierleim, stets gebrauchsfertig oder doch sehr schnell durch Verdünnen mit Wasser verwendungsbereit zu machen. 6. Verluste wie beim Tierleim (Knötchenbildung, Eintrocknen) werden vermieden.

Die Prüfung der Leime für die Holzverarbeitung, vor allem in der Flugzeugindustrie, hat J. F. RICHTER (Der Holzmarkt 36, Nr. 179 [1919]) bearbeitet. Während in den Vereinigten Staaten während des Weltkrieges Lederleim verwendet wurde, war solcher im deutschen Flugzeugwesen als nicht hinreichend wasserfest verboten; erlaubt waren Caseinleime. Die Untersuchung der Probeverleimungen wurde in Deutschland 1. trocken und 2. nach 24stündiger Wasserung in Wasser von 15° vorgenommen; verlangt wurde zu 1. eine Leimfestigkeit von 50 *kg/cm²*, zu 2 von 15 *kg/cm²*. Zu den Probeverleimungen diente in Deutschland Fichten- oder Kiefernholz, in den Vereinigten Staaten Walnußholz RICHTER hält Lindenholz wegen seines gleichmäßigen Gefüges für am zweckmäßigsten. Die Vermutung, daß hoher Harzgehalt bei den Nadelhölzern die Leimung nachteilig beeinflußt, hat sich nicht bestätigt. H. FRANZ (*Dinglers polytechn journ.* 335, 136 [1920]) konnte feststellen, daß Caseinleime in trockenem Zustande nur wenig geringere Festigkeit haben als Knochen- und Lederleime. In gewässertem Zustand ist die Festigkeit der Kaltleime größer als die der Warmleime.

Klebstoffe anderer Art. Die Klebemittel aus frischem Eiereiweiß haben bislang eine technische Bedeutung nicht gewonnen. Ein Klebemittel aus dem Eiweiß von Eiern kann man gewinnen, indem man das frische Eiweiß mit einer Birkenrute zu Schaum schlägt und wartet, bis dieser zerflossen ist. Die Eihäutchen des Eies trennen sich von der abfließenden Flüssigkeit, die eine vorzügliche Klebkraft besitzt und sich besonders zum Befestigen von Papier auf Glas eignet. Derartig aufgeklebte Etiketten z. B. widerstehen feuchter Luft und halten sogar in kaltem Wasser längere Zeit auf der Unterlage fest. Zu den von alters her gebräuchlichen Bindemitteln gehört auch das Blut. Das durch Schlagen mit einer Rute defibrinierte Blut verarbeitet man mit gelöschtem Staub-Kalk und Alaun zu einer weichen Paste, die hervorragende Klebkraft besitzt und mit der man Gewebe wasserdicht machen kann. Zu größerer technischer Bedeutung haben es die Klebemittel aus Casein, Kleber und Hefe gebracht.

Casein-Leime. Der Käse-Kalkleim ist ein uraltes Klebemittel. In den Gebirgsgegenden Süddeutschlands, in der Schweiz, in Tirol erfreut sich das Kaltleimen mit einer Mischung aus Quark und Kalk seit Jahrhunderten der größten Beliebtheit. Das aus Milch gewonnene reine Casein soll weiß aussehen und fast geruchlos sein; die Handelssorten sind aber stets etwas gelblich gefärbte Pulver, die in Wasser

fast unlöslich sind. Leicht löst sich das Casein unter Bildung des entsprechenden Salzes in Alkalien sowie in Lösungen alkalisch reagierender Salze, wie Pottasche, Soda, Wasserglas, Borax. Während man in Deutschland das Casein noch als mittelmäßiges Klebemittel einschätzt und es zwischen Tierleim und Stärkekleister stellt, hat man es in der amerikanischen Klebstoffindustrie mehr beachtet. Trotz vieler Patenterteilungen hat sich die Verarbeitung des Caseins zu Kaltleim im Prinzip nicht geändert. Man löst in Lösungen von Borax, Soda, Ammoniak oder Wasserglas bei 60° nicht übersteigender Temperatur.

TRUTZER (*D. R. P.* 341 831) löst 100 *g* Casein in Wasser, welches 4 *g* Kalkhydrat enthält, und trocknet; 7 *g* dieses Pulvers werden mit 3 *g* Kalkhydrat gemischt. Diese haltbare Mischung gibt nach Anrühren mit der gleichen Menge Wasser eine Leimmasse, deren Zugfestigkeit nach dem Abbinden diejenige des Leimes übertreffen soll. Nach einer anderen Vorschrift (*Seifensieder-Ztg.* **9**, 3) bereitet man Caseinleim aus 25 Tl. Casein, 70 Tl. Wasser und 5 Tl. 20%iger Natronlauge. Als Konservierungsmittel kann man Phenol, Salol, Thymol u. s. w. zusetzen. Ein ähnliches Rezept mit Soda lautet: 20 Tl. Casein, 77 Tl. Wasser, 3 Tl. wasserfreies Natriumcarbonat; ferner: 20 Tl. Casein, 80 Tl. Wasser, 2–3 Tl. Borax; 20 Tl. Casein, 16 Tl. Ammoniaklösung (20%ig), 65 Tl. Wasser; eine solche Lösung kann (*Seifensieder-Ztg.* **9**, Nr. 3) als Schusterpappersatz oder Brandsohlenzement dienen. Etwaige Zusätze von gelöschtem Kalk oder Wasserglas sind schon früher erwähnt worden. – Casein-Harz-Leim. Man läßt 100 *g* Casein längere Zeit in kaltem Wasser quellen und setzt unter Erhitzen und Rühren 6 *g* Kolophoniumpulver in kleinen Anteilen hinzu. Man erhitzt und rührt, bis eine schleimige Flüssigkeit entsteht; dieser werden alkalisch reagierende Stoffe so lange zugesetzt, bis eine kolloidale Lösung erzielt ist; nötigenfalls läßt man noch durch ein Sieb laufen und dampft das Filtrat zur gewünschten Konzentration ein (nach BERNSTEIN, *D. R. P.* 270 200). Nach dem *A. P.* 1 725 805 [1926] von LANDECKER besteht das Klebmittel aus einem Gemisch von Casein, Harnstoff, Formaldehyd und Wasser. Man löst Casein in wässeriger Harnstofflösung oder man vermischt Casein und Harnstoff innig und teigt das Gemisch mit Wasser an. Der Paste kann Formaldehyd zugesetzt werden, wodurch die Wasserfestigkeit der Kittung zunimmt.

Kleberleim. Kleber (Bd. V, 699), der stickstoffhaltige Bestandteil des Getreidemehls, wird bei der Stärkefabrikation als Abfallprodukt erhalten. In wasserhaltigem Zustande löst er sich leicht in verdünnten Säuren oder Alkalien. Überläßt man frischen, feuchten Kleber sich selbst, so setzt bald eine Gärung ein, wodurch seine Eiweißstoffe wasserlöslich werden; sobald der Kleber dünnflüssig ist, wird er in dünner Schicht auf eingeölte Bleche gebracht und im Vakuum getrocknet. Die nach dem Trocknen abspringenden hornartigen Schuppen kommen als Wiener-Papp (Schusterpapp) in den Handel.

Nach dem *D. R. P.* 172 610 behandelt man den bei der Weizenstärkefabrikation abfallenden Kleber 10′ lang mit gasförmiger schwefliger Säure und erhält so ein homogenes Klebemittel, das auch bei entsprechendem Wasserzusatze keine zerrige Beschaffenheit hat, leicht mit dem Pinsel aufgetragen werden kann und ziemlich gut der Feuchtigkeit widersteht. Nach dem *E. P.* 313 101 der *I. G.* läßt man auf Hefe oder Hefeautolysate heißes Wasser, wässerige Lösungen von Ammoniak, Hydroxyden der Erdalkalien, Säuren mit Carboxylgruppen, Säuren des Phosphors, Arsens oder Antimons, oder von Schwefelwasserstoff, am besten unter Druck, einwirken. Die erhaltenen Lösungen sind, gegebenfalls nach Konzentration und Filtration, sofort gebrauchsfähig und binden schnell ab. Andere Klebstoffe, z. B. Caseinleim, können den Lösungen zugesetzt werden.

Celluloidhaltige und acetylcellulosehaltige Klebemittel. Lösungen von Celluloid und Acetylcellulose sind ausgesprochene Klebemittel. Im Prinzip handelt es sich um ziemlich konzentrierte Lösungen von Celluloid oder Acetylcellulose oder anderen Celluloseestern in Aceton, Essigester, Äther-Alkohol, Amylacetat und in deren Mischungen. Besonders gern verwendet man die bei der Herstellung des Rohcelluloids und bei der Fabrikation der Celluloidwaren entstehenden Abfälle. Die Lösung wird meistens in Rollierfässern aus Eisen oder Holz vorgenommen; Unreinigkeiten filtriert man unter Druck ab oder läßt sie durch längeres Stehen absetzen.

BLOCH (*Schweiz. P.* 99956 [1922]) löst z. B. Celluloid unter Zusatz geringer Mengen von Essig- oder Ameisensäure in Aceton. CHASSAING (*F. P.* 602 688 [1924]) setzt einer Lösung von Celluloid in Aceton ein Harz und einen Geruchstoff hinzu. Hierhin gehören auch die Patente von LILIENFELD (*E. P.* 231 802, 231 805, 231 808, 231 809, 231 811 [1924]). Eine Mischung von Nitro- und Acetylcellulose in Essigester, gelöst mit einem Zusatz von Phthalsäurediäthylester, verwendet MAJOR (*Schweiz. P.* 132 320 [1927]) zum Ausbessern von Kleidungsstücken und von Gegenständen aus Glas, Krystall u. s. w. Besonders bewährt hat sich eine Mischung von 100 Tl. Essigester, 25 Tl. reiner Nitro- und Acetylcellulose und 10 Tl. Phthalsäurediäthylester; diese zähflüssige, farblose Paste ist klebkräftig und noch nach dem Trocknen geschmeidig. STADLINGER (*Farbe und Lack* **1929**, 231) berichtet über einen Celluloidkitt, dessen große Klebfähigkeit in der Lederindustrie als Agokittverfahren benutzt

wird. Auch die Patente von STELKENS (*F. P.* 659 005 [1928] und *E. P.* 314 867 [1929]) sind zu nennen. Das eine Patent beschreibt ein Verfahren zum Ausbessern von Textilstoffen mittels eines aus Celluloseestern oder -äthern hergestellten Gewebes, das durch flüchtige Lösungsmittel oder durch Wärme auf den auszubessernden Stoff geklebt wird. Nach dem anderen Patent benutzt man einen pulverförmigen oder filmartigen Klebstoff aus Cellulosederivaten zum Leimen von Leder. Die Lederoberfläche wird mittels einer Bürste mit einer Lösung von Acetylcellulose befeuchtet und auf die angefeuchtete Stelle ein Gemisch von Acetylcellulose und Triphenylphosphat aufgetragen; dann werden die beiden Flächen in der Wärme zusammengepreßt. Oder man löst Nitrocellulose, Triphenylphosphat und Dibutylphthalat in Alkohol und Äther und stellt hieraus durch Tränken eines Gazegewebes mit dieser Lösung einen Film her; die mit Alkohol befeuchteten, zu verleimenden Flächen werden mit dem Film warm verpreßt. Das Lederklebemittel Cohesan der *I. G.* gehört auch hierher.

Kautschuk und Guttapercha. Auch Kautschuk- und Guttaperchalösungen sind, je nach Art des Lösungsmittels, gute Klebemittel, deren Anwendungsarten sehr manigfaltig sind. Als Lösungsmittel für Kautschuk kommen in Betracht: Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff oder deren Mischungen. Guttapercha löst sich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und Benzol.

Harzhaltige Klebemittel. Alle Lösungen von Harzen und Balsamen können als Klebemittel dienen. Nur muß durch Wahl der Bestandteile dafür gesorgt werden, daß der beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand eine dem gewünschten Zweck entsprechende Beschaffenheit hinsichtlich der Elastizität, Zähigkeit, Weichheit behält.

Elastischer Spritlack. 25 Tl. gebleichter Schellack und 5 Tl. Copaivabalsam werden in 70 Tl. denaturiertem Spiritus gelöst. — 1 Tl. 50grädige Kalilauge vermischt man mit 120 Tl. denaturiertem Spiritus und löst hierin unter Umschütteln und ev. schwachem Erwärmen 70 Tl. weichen Manilakopal und 10 Tl. Elemiharz. — 17 Tl. Gallipot (rohes Fichtenharz) werden mit 1 Tl. Leinölfettsäure in mäßiger Wärme zusammengeschmolzen; während des Erkaltens werden 5 Tl. Sprit zur Verdünnung eingeführt. Die Lösungen eignen sich zum Aufkleben von Papieretiketten auf lackierte Oberflächen.

Klebemittel für Lederteile. MATTHES (*D. R. P.* 266 468) empfiehlt hierfür eine durch Lösen von Kolophonium in Salmiakgeist und Benzin bereitete Harzammoniakseife.

Fliegenleim. 10 Tl. Kolophonium, 5 Tl. Fichtenharz und 7 Tl. Rüböl werden zusammengeschmolzen; der halberkalteten Masse werden 2 Tl. Honig als Lockmittel hinzugesetzt. — 50 Tl. Kolophonium und 25 Tl. Ricinusöl werden zusammengeschmolzen und während des Erkaltens 5 Tl. Glycerin und 10 Tl. Honig hineingerührt.

Erwähnt sei ferner, daß außer den vorstehend genannten Klebemitteln in einigen Industrien noch Wasserglas in großen Mengen zum Kleben von gewissen Sorten Pappe (Wellpappe) Verwendung findet.

Literatur: C. BREUER, Kitte und Klebemittel. 2. Aufl. Leipzig 1922. — R. E. LIESEGANG, Kolloide in der Technik. Dresden-Leipzig 1923. — K. H. JUNGE, Die Klebstoffe. 3. Aufl. Berlin 1929. — M. SAMEC, Kolloidchemie der Stärke. Dresden u. Leipzig 1927. — WO. OSTWALD, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. 10. Aufl. Dresden-Leipzig 1927. — R. E. LIESEGANG, Kolloidchemie. 2. Aufl. Dresden-Leipzig 1926. — H. BECHHOLD, Die Kolloide in Biologie und Medizin. Dresden-Leipzig. — O. RAMMSTEDT, Kolloidchemische Technologie von Liesegang. 1. Aufl., S. 884. Dresden-Leipzig 1926. *O. Rammstedt. (Matzdorff.)*

Kleiderbraun A (*I. G.*) ist ein eingestellter substantiver Farbstoff. *Ristenpart.*

Klimakton (*Knoll*), Mischung von 0,03 *g* Eierstocksubstanz, 0,005 *g* Schilddrüsensubstanz, 0,15 *g* Bromural, 0,15 *g* Calciumdiuretin, bei klimakterischen Beschwerden, in Pillen. *Dohrn.*

Klimasan (CHEMOSAN-A.-G., Wien), Tabletten aus 0,5 *g* Theobromincalcium-Calcium lacticum und 0,002 *g* Nitroglycerin. Anwendung gegen Kongestionen im Klimakterium. *Dohrn.*

Knallgas ist eine Mischung von 2 *Vol.* Wasserstoff und 1 *Vol.* Sauerstoff, die angezündet mit heftigem Knall unter Bildung von Wasser explodiert, wobei theoretisch eine Temperatur von 3500° erreicht werden sollte.

Läßt man aber die Verbrennung an einem DANIELLschen Hahn vor sich gehen, so erhält man eine dauernde Flamme, die Knallgasflamme. Der DANIELLsche Hahn besteht aus 2 ineinandergesteckten Röhren, deren Mündungen hintereinanderliegen. Durch geeignete, mit Hähnen versehene Ansätze läßt man in den äußeren ringförmigen Raum Wasserstoff und in die innere Röhre Sauerstoff eintreten. Andere Brenneranordnungen, wobei allerdings zum Teil mit einem Überschuß von Wasserstoff gearbeitet wird, sind für die autogene Metallbearbeitung (s. Bd. **II**, 8) konstruiert. Die Temperatur dieser Flammen beträgt etwa 2000°. Die Knallgasflamme dient außer zum autogenen Schweißen und Schneiden noch zum Schmelzen von Platin und wurde früher für das DRUMMONDsche Kalklicht (Bd. **II**, 163) benutzt. *Ullmann.*

Knallsäure, Carbyloxim, $C{=}N{\cdot}OH$, zeigt blausäureartigen Geruch und ist unter 0° als Gas existenzfähig, polymerisiert sich aber leicht bei gewöhnlicher Temperatur zu Metafulminursäure. Technisch wichtig ist das Knallquecksilber (Quecksilberfulminat), s. d. Bd. IV, 749.

Literatur: H. WIELAND, Die Knallsäure. Stuttgart 1909.

Knochenasche (Beinerde, Knochenerde) entsteht durch Erhitzen von tierischen Knochen bei Luftzutritt. Sie bildet eine weiße Masse, die etwa 85% Tricalciumphosphat, 12% Calciumcarbonat, 1% Magnesiumcarbonat und 1—2% Calciumfluorid enthält. Große Mengen stammen aus den Fleischextraktfabriken Südamerikas, wo getrocknete Knochen früher als Brennmaterial dienten. Sie wird benutzt als Trübungsmittel für Emaille (Bd. IV, 413), in der Glasindustrie (Beinglas, Bd. V, 773), sowie in geringem Umfange für künstliche Düngemittel (Bd. IV, 36). *Ullmann.*

Knochenfett s. V, 250, 587.

Knochenkohle (Beinschwarz, Knochenschwarz, Spodium) s Kohlenstoff, Bd. VI, 624.

Knochenleim s. Bd. V, 586. **Knochenmehl** s. Bd. IV, 64, V, 580, 592.

Koagulen (*Ciba*) ist ein Präparat aus Blut, das die Gerinnung erhöht. Braunrotes, wasserlösliches Pulver, das per os, subcutan und intravenös verabreicht wird, bei Hämophilie, auch zur örtlichen Blutstillung. Lösung in Ampullen. Auch im Verbandstoff imprägniert. *Dohrn.*

Kobalt, *Co*, Atomgewicht 58,97, ist ein stark glänzendes Metall von der Farbe des polierten Stahles, jedoch härter und fester als dieser. Wird das Metall aus dem Oxyd bei genügend tiefer Temperatur reduziert, so bildet es ein graues Pulver. *Schmelzp.* 1472° nach SCHENCK; Kp_{30} 2375° ± 40 (RUFF, *Ztschr. anorgan. Chem.* 88, 410); *D* 8,79—8,93 nach H. T. KALMUS (*Journ. Ind. eng. Chem.* 7, 6, 1915). Mit dem Eisen und Nickel teilt es die Eigenschaft, magnetisch zu sein, wie es auch selbst zum Magneten werden kann. Bei 1150° verliert es plötzlich seine Magnetisierbarkeit, während beim Nickel dieser Umwandlungspunkt schon bei 323° liegt. Feinverteiltes Kobalt, z. B. durch Reduktion mit Wasserstoff oder Kohle abgeschieden, ist pyrophor. Kobalt ist sehr zähe. Durch einen Zusatz von 0,125% Magnesium wird es in der Hitze gut hämmerbar und dem Nickel an Weiße und Glanz überlegen. Verunreinigungen durch andere Metalle, namentlich durch Nickel, beeinträchtigen Eigenschaften und Wert des Kobalts sehr, während umgekehrt Nickel durch eine selbst erhebliche Beimengung von Kobalt nicht schädlich beeinflußt wird. Von Luft und Wasser wird Kobalt nicht verändert, von Salzsäure und Schwefelsäure nur schwierig angegriffen. Von verdünnter Salpetersäure wird es zu Kobaltnitrat gelöst; in *konz.* Salpetersäure wird es passiv.

Geschichtliches. Das Wort Kobalt ist ebenso wie Nickel ein Schimpfname; es bedeutet soviel wie Kobold oder nach alter Schreibweise Kobolt, Kobelt, Cobel u. s. w. Unsere Vorfahren in der Kunst des Bergbaues bezeichneten damit Erze und Mineralien, die durch ihr schönes Äußere einen Gehalt an guten Metallen (*Ag, Pb*) vortäuschten. Ferner verstand man auch arsen- und wismuthaltige Geschicke darunter, deren Rauch (beim Rösten und Seigern) stark giftig sein sollte. MATTHESIUS (Sarepta 1587, 10. Predigt) bezeichnet an einer Stelle offenbar direkt den Scherbenkobalt (gediegenes Arsen) als Kobalt. Aus stark wismuthaltigen Kobalterzen ließ sich das Wismut durch Ausseigern gewinnen, was jedoch abermals die Veranlassung zu einer Verwechslung von Kobalt und Wismut gab. Man hielt die Seigerdörner für Wismutschlacken. Vom 16. Jahrhundert ab bediente man sich fabrikmäßig der Kobalterze zur Smaltebereitung. Aber erst 1735 erkannte BRANDT in Untersuchungen, welche er in den Schriften der Akademie von Upsala veröffentlichte, die Eigennatur des Kobalts und wies nach, daß es mit Wismut nichts gemeinsam hat. Seine Ansicht fand bei seinen Zeitgenossen nicht allgemein Anerkennung, bis 1780 BERGMANN seine Angaben bestätigte.

Vorkommen. Kobalt gehört zu den weniger häufig vorkommenden Metallen, sehr selten aber findet es sich in großen Mengen. Es ist anscheinend ein steter Begleiter des Nickels. Selbst die eigentlichen Kobaltmineralien sind immer nickelhaltig, ebenso wie umgekehrt alle Nickelmineralien Kobalt führen.

In gediegenem Zustande findet es sich nur im Meteoreisen. L. SMITH (Gmelin-Kraut, 5, 1, 191) fand in mehr als 100 Proben *Co*-Gehalte von 0,5–2,5%.

Als Kobaltmineralien, die für die technische Verwertung in Betracht kommen, sind zu nennen: Speiskobalt, Glanzkobalt, Erdkobalt.

Speiskobalt (Smaltin), $CoAs_2$, 28,1% *Co*, 71,9% *As*, jedoch nie rein, sondern stets mit Nickel und Eisen zusammen, oft mehr Nickel als Kobalt, Eisen bis 18%, weshalb der Kobaltgehalt zwischen wenigen bis 23% schwankt. Regulär, derb und eingesprengt in schaligen, kornigen, strahligen Aggregaten, zinnweiß bis lichtstahlgrau, wenn stark eisenhaltig grau bis dunkelgrau, häufig mit rosafarbenem Beschlag von Kobaltblüte. Haufigstes Kobaltmineral, stets in Gemeinschaft mit Nickel-Arsen-Erzen. Im Erzgebirge (Schneeberg, Joachimstal, Johanngeorgenstadt u. a.), Mansfeld, Bieber im Spessart, Dobschan in Ungarn (KLOCKMANN, Mineralogie S 354).

Kobaltglanz (Glanzkobalt, Kobaltin), *CoAsS*, 35,4% *Co*, 45,3% *As*, 19,3% *S*, stets verunreinigt durch Eisen und Nickel (*Fe* bis 12%). Regular, derb in kornigen Aggregaten. Silberweiß ins Rötliche. Bei Anwesenheit von viel Eisen mehr grau. Haufig Anflug von Kobaltblüte. Wichtiges Kobalterz, aber nirgends in größeren derben Massen. Eingesprengt im Gneis und Glimmerschiefer sowie in kornigen Kalken neben Kupferkies und sonstigen Kiesen, ferner neben Magneteisenerz in derben Massen und untergeordnet auf Erzgängen neben Pyrit und Kupferkies. Schweden, Norwegen, Kaukasus, Schlesien (Querbach) und Siegerland.

Asbolan (schwarzer Erdkobalt, Kobaltmanganerz), eine kobalthaltige Abart der sog. Manganschwärze $(CoMn)O, MnO_2 + 4\,H_2O$, schwarzes, rußartiges Pulver von wechselnder Zusammensetzung. Asbolan kann zur wirklichen Lagerstätte werden (Neu-Kaledonien, Canada) (KLOCKMANN, l. c. 396). Die neukaledonischen Erze sollen bis 8%, ein Vorkommen in Ontario bis über 15% *Co* enthalten (GMELIN-KRAUT 5, I, 191).

Ferner findet sich Kobalt in verwertbaren Mengen in gewissen Zwischen- und Nebe produkten beim Blei- und Kupferhüttenprozeß als Speisen, Krätzen, Schlacken u. a. Besonders die Speisen sind häufig sehr reich an Kobalt und darum für seine Gewinnung sehr begehrt. Speise aus Mansfeld: 10,7% *Cu*, 0,006% *Ag*, 3,77% *Pb*, 16,81% *Ni* und 9,57% *Co*. Speise aus Oker; reiche: 51,73% *Cu*, 0,175% *Ag* + *Au*, 35,20% *Pb*, 0,13% *Ni*, 0,24% *Co*, 2,75% *As*; arme: 25,85% *Cu*, 0,085% *Ag* + *Au*, 16,68% *Pb*, 1,60% *Ni*, 1,11% *Co*, 11,04% *As*. Speise aus Muldenhütten: 24,3% *Cu*, 0 077% *Ag*, 0,008% *Au* + *Pt*, 11,30% *Ni* + *Co*, 23,4% *As*. Canadische Speise: 7,86% (17,55%) *Co*, 6,59% (18,85%) *Ni*, 8,43% (12,04%) *Fe*, – (8,15%) *Cu*, 0,47% (0,91%) *Ag*, – (6,69%) *S* und – (35,14%) *As*.

Verarbeitungsfahige Erze werden nur an wenigen Stellen der Erde gewonnen: Deutschland, Neu-Kaledonien, Missouri U. S. A., Cobalt, Canada und Belgisch-Kongo. Die Gewinnung von Kobalterzen war in Europa fruher ganz beträchtlich. Mit der Entdeckung der Kobaltlager in Canada im Jahre 1903 hat die Gewinnung von Kobalterzen in Europa und Neu-Caledonien praktisch ihre Bedeutung verloren. Das Vorkommen in Canada war lange Zeit die Hauptquelle des Bedarfs der Welt an Kobalt. In neuester Zeit ist als weitere wichtige Kobaltquelle das Vorkommen von Belgisch-Kongo hinzugekommen, das anscheinend noch größere Mengen von Kobalt als Canada zu liefern in der Lage ist.

Die Kobalterze sind im allgemeinen begleitet von Nickel-, Eisen-, Kupfer- und Silbermineralien. Auch sind in ihnen oft noch Wismut, Antimon, Arsen, Schwefel, Mangan und Blei vorhanden. Die Erze von Neu-Kaledonien sind ein Hydroxyd von Mangan, Kobalt und Nickel mit hohen Eisengehalten. Die Erze West-Australiens sind praktisch frei von Nickel. Die Erze von Missouri sind im wesentlichen durch Nickel-, Kupfer- und Bleierze verunreinigt. Die Erze von Canada finden sich in der Provinz Ontario; sie enthalten 7–10% *Co* und werden hauptsächlich ihres *Ag*-Gehaltes wegen verarbeitet. Auf den Gruben der UNION MINIÈRE DU HAUT KATANGA in Afrika wird das Kobalt von Kupfer begleitet.

Darstellung. Die gebräuchlichen Methoden, nach denen Kobalterze verarbeitet werden, sind entweder trockene oder nasse. Der nasse Weg wird mehr für sehr reine Erze verwendet und besteht in einem Auflösen der metallischen Bestandteile des Erzes mit Hilfe von Säure und nachfolgenden Fällprozessen, um die verschiedenen Metalle und Unreinigkeiten abzuscheiden. Der trockene Prozeß der Verarbeitung der Kobalterze dient im wesentlichen dazu, das Kobalt in Zwischenprodukten anzusammeln, die man dann auf trockenem Wege in ihrem Kobaltgehalte anreichert, um sie schließlich auf nassem Wege auf Kobaltsesquioxyd zu verarbeiten, welch letzteres durch Kohle zu Metall reduziert wird.

Da die Gewinnung des Kobalts aus seinen Erzen nur durch wenige Gesellschaften ausgeführt wird und diese wissen, daß ihr Verfahren für sie von ganz besonderer Bedeutung ist, ist nur recht wenig über die hüttenmännische Gewinnung des Kobalts, namentlich die auf dem nassen Wege, bekanntgeworden.

Das Kobalt kommt fast ausschließlich mit dem ihm sehr verwandten Nickel in den Erzen vor. Es wird daher auch immer zusammen mit dem Nickel von den anderen Metallen und Metalloiden getrennt, und erst dann wird die Scheidung von Nickel und Kobalt vorgenommen. Da die Abscheidung des Nickels und Kobalts aus den Erzen gemeinsam stattfindet, so kann hier im wesentlichen auf die ausführlichere

Behandlung dieser Prozesse beim Abschnitt Nickel (s. d.) hingewiesen und hier im wesentlichen nur auf die Scheidung von Nickel und Kobalt eingegangen werden.

Trockene Verarbeitung. Der trockene Weg wird also für die Gewinnung des Kobalts im allgemeinen nur als Anreicherungsprozeß verwendet. Das Kobalt und Nickel gehen bei dem Verschmelzen der Erze in einen Stein oder eine Speise. Der erste Fall ist seltener, da die zu verarbeitenden kobalthaltigen Erze meist arsenhaltig sind, wodurch die Bildung von Speisen, von arsenhaltigen Zwischenprodukten, die neben Arsen und Antimon namentlich Nickel und Kobalt, aber auch Eisen, Blei, Kupfer und Edelmetalle enthalten, gegeben ist.

Die Trennung der verschiedenen Metalle in der Speise von dem Kobalt bereitet große Schwierigkeiten. Diese sind namentlich durch die ähnlichen Eigenschaften der drei Metalle Eisen, Nickel und Kobalt veranlaßt. Es ist unmöglich, in einem wirtschaftlichen Prozesse diese drei Metalle auf feurigflüssigem Wege voneinander zu trennen unter Benutzung ihres verschiedenen Verhaltens bei Oxydation und Reduktion. Daher ist es allgemein gebräuchlich, die Speise auf nassem Wege zu verarbeiten, indem man sie möglichst vollständig in Schwefelsäure löst. Dadurch entstehen erhebliche Kosten. Man ist daher bestrebt, um die Kosten für die nasse Verarbeitung der Speisen herabzusetzen, durch trockene Prozesse den Nickel- und Kobaltgehalt anzureichern, wobei der Prozeß so geführt werden muß, daß möglichst wenig Nickel und Kobalt durch Verschlackung verlorengehen. Arsenhaltige Nickel-Kobalt-Erze liefern nach erfolgter Röstung bei ihrem Verschmelzen im Flammofen oder Schachtofen an Kobalt und Nickel mehr oder weniger reiche Speisen. Diese werden im Flammofen oder Verblasekonverter abgeröstet, um das Arsen möglichst weitgehend zu entfernen. Die abgeröstete Speise wird dann von neuem im Schachtofen oder Flammofen verschmolzen, wobei eine Speise entsteht, die genügend weit mit Nickel und Kobalt angereichert ist, so daß sie dem nassen Prozesse zugeführt werden kann.

In dieser Weise werden in Deutschland arme canadische Erze auf eine für die Laugerei geeignete Speise auf trockenem Wege verarbeitet. In ähnlicher Weise werden auch die Erze des Silberbezirkes im Staate Ontario, Canada, daselbst auf trockenem Wege auf eine Speise für den Laugereiprozeß verhüttet.

Die Erze des Silberbezirkes von Cobalt im Staate Ontario, Canada, sind komplexe silberhaltige Nickel-Kobalt-Arsenide (s. Silber), deren Zusammensetzung etwa folgende ist:

I	II	III	
4,51%	2,88%	-	SiO_2
2,34%	2,80%	7,00%	Fe
0,05%	10,00%	3,00%	CaO
1,42%	0,87%	15,00%	Al_2O_3
6,22%	7,13%	·	MgO
6,62%	8,78%	·	Ni
7,11%	8,42%	·	CO
29,38%	34,48%	0,50%	As
4786,10	2014,00	71,27%	Unzen Ag pro 1 t

Diese Erze wurden zuerst namentlich nach Deutschland ausgeführt. Dann gewann man das Silber aus den Erzen (s. Silber) und führte die nickelkobalthaltigen Materialien von diesen Silberprozessen aus. Schließlich ging man dazu über, auch diese Materialien an Ort und Stelle so wie die silberarmen Erze zu verarbeiten.

Zunächst — 1908 — arbeitete man in der Weise, daß man die Erze in einem Flammofen auf Rohmetall, im wesentlichen Silber, Speise und Schlacke, verschmolz. Die Speise enthielt 3500—5500 Unzen *Ag* pro 1 *t* und 5—7% Eisen, die Schlacke 30 Unzen *Ag* und mehr pro 1 *t*. Später führte man dann zum Verschmelzen der Erze Schachtöfen ein, wobei Rohmetall, Speise, Stein und Schlacke gewonnen werden. In Töpfen trennt man die ersten 3 Produkte nach dem *spez. Gew.*, während die Schlacke granuliert und auf die Halde gebracht wird, soweit sie nicht als Rücklaufschlacke zum Schmelzen zurückging. Die Gase und Dämpfe des Schachtofens gehen durch eine Niederschlagskammer, wo sich die Hauptmenge des Flugstaubes absetzt, und werden dann durch einen Ventilator in ein Sackhaus geblasen, wo man das Arsen als rohe arsenige Säure gewinnt.

Rohmetall scheidet sich dann aus, wenn die Beschickung des Schachtofens so reich an Silber ist, daß nach der Sättigung von Stein und Speise mit Silber noch solches vorhanden ist, um Rohmetall zu bilden. Das Rohmetall enthält neben Silber noch als Verunreinigung Blei und Kupfer, deren Menge von dem Gehalte der Beschickung an diesen Metallen abhängt. Das Rohmetall, das 750—800 Tausendteile fein ist, wird verkauft und elektrolytisch weiterverarbeitet.

Der Stein, der sich bei dem Verschmelzen des Erzes im Schachtofen bildet, hat etwa folgende Zusammensetzung:

9% *Co*, 4% *Ni*, 5% *As*, 27% *Fe*, 12% *Cu*, 23% *S*, 2000—7000 Unzen *Ag/t*.

Er ist oft mehr Speise als Stein, da er oft fast ebensoviel Arsen wie Schwefel enthält. Man ist bestrebt, die Bildung von Stein möglichst niedrig zu halten, da der Stein für die Weiterverarbeitung getrennt von der Speise abzurösten ist. Die vollständige Trennung von Kobalt, Nickel, Kupfer und Eisen in einem Stein und einer Speise ist bei dem gleichzeitigen Falle beider Produkte in einem Schmelzprozesse nicht möglich.

Die Schlacke wird abgesetzt; sie ist im allgemeinen ein Bisilicat, wobei Tonerde als neutral betrachtet wird. Sie enthält 3—4 Unzen Silber pro *t* und weniger als 1% Nickel + Kobalt.

Der im Sackhause gewonnene Flugstaub wird in Flammöfen auf reine arsenige Säure verarbeitet, während das Antimon sich in den Kanälen zum Sackhause für die Gewinnung der reinen arsenigen Säure abscheidet. Der Koksverbrauch beim Schmelzprozeß beträgt 12%; er kann aber auch bis zu 10% sinken, da die Verbrennung des Arsens und Antimons reichliche Mengen Wärme liefert.

Die erhaltene Speise enthält:

20% *Co*, 12% *Ni*, 23% *As*, 18% *Fe*, 3% *Cu*, 1% *Sb*, 800 Unzen *Ag/t*.

Die Beschickung des Schachtofens muß genügend Arsen enthalten, um Nickel und Kobalt zu binden, da anderenfalls zuviel Nickel und Kobalt verschlackt wird. Auch muß in der Beschickung genügend Eisen vorhanden sein, so daß die Speise eine genügende Menge Eisen enthält, das das Kobalt vor einer Oxydation und damit Verschlackung schützt.

Die rohe oder grüne Speise vom Schachtofenschmelzen wird in Brückner-Öfen, rotierenden Flammöfen, auf etwa 10% Arsen abgeröstet; eine vollständige Abröstung des Arsens ist nicht möglich. Eine Abröstung auf 3—4% Arsen, die man durch verlängerte Röstung oder durch Zusatz von Reduktionsmitteln beim Rösten erzielen kann, hat sich praktisch nicht als wirtschaftlich erwiesen. Beim Rösten ist es vorteilhaft, die Speise nicht zu rasch zu erhitzen, weil sie sonst an den Wänden anbackt und sich stark zusammenballt. Ist die Temperatur von 400° erreicht, dann röstet die Beschickung von selbst weiter, und es ist während dieser Zeit Wärme nicht zuzuführen. Ist die Zeit der Selbströstung vorüber, dann ist die Temperatur allmählich auf 850—900° zu bringen, um die Entarsenierung zu vervollkommen. Die geröstete Speise geht dann zum Cyanidprozeß — s. Silber — und von da zur Weiterverarbeitung auf nassem Wege oder direkt zu dem letzteren Prozesse.

Die Speisen des Bleihüttenbetriebes (s. Blei, Bd. **II**, 446) werden durch abwechselndes Rösten und Verschmelzen im Schachtofen an Nickel und Kobalt angereichert. Um die Speisen möglichst silberarm zu machen, gibt man bleihaltige Zuschläge in Form von Bleiglätte oder geröstetem Bleiglanz beim Verschmelzen im Schachtofen zu. Den Kupfergehalt der Speisen sammelt man durch Zuschlag von Schwefelkies oder ungeröstetem Bleiglanz in einem Kupfersteine bei dieser Arbeit an.

Die Speisen des Kupferhüttenbetriebes (s. Kupfer), die man erforderlichenfalls in gleicher Weise wie die des Bleihüttenbetriebes durch Rösten und Schmelzen an Nickel und Kobalt angereichert hat, werden im Spleißofen — Hütte zu Oker — oder im Kupferflammofen — Halsbrückener Hütte bei Freiberg i. Sa. — auf Schwarzkupfer verblasen, das auf nassem Wege auf Kupfervitriol verarbeitet

wird. Die nickel-kobalthaltigen Schlacken werden bei den Arbeiten der Konzentration der Speisen wieder zugeschlagen oder auf Speise für die Verhüttung in Nickel-Kobalt-Werken verarbeitet oder direkt an diese Werke abgegeben. Kobalt und Nickel, die im Schwarzkupfer beim Verblaseprozeß verblieben sind, sammeln sich in den Mutterlaugen vom Auskrystallisieren des Kupfervitriols an und können aus diesen durch Krystallisation gewonnen werden. Bei der Verarbeitung des Schwarzkupfers auf elektrolytischem Wege sammeln sich Nickel und Kobalt im Elektrolyten an und können aus diesem gewonnen werden.

In Belgisch-Kongo werden die Kupfer-Kobalt-Erze auf metallisches Kupfer und auf eine Kobalt-Kupfer-Eisenschlacke verschmolzen. Diese Schlacke wird in einem elektrischen Ofen auf eine Kupfer-Kobalt-Eisenlegierung verarbeitet, die zum Raffinieren nach Belgien gesandt wird. Dort wird die Legierung in Schwefelsäure gelöst, und aus der Lösung werden Kupfer, Eisen und andere Unreinigkeiten zur Abscheidung gebracht. Die Fällung des Kobalts aus der gereinigten Lösung erfolgt in bekannter Weise.

Nach dem *A. P.* 1 406 595 von E. W. WESTCOTT will man Arsen und Eisen als Chloride bei bestimmten Temperaturen verfluchtigen, indem man Kobalterze mit Chlor behandelt. Über das Verfahren, das fur die CONIAGAS REDUKTION CO., Thorold, Ont., geplant war, ist Näheres bis jetzt nicht bekannt geworden.

Nasse Verarbeitung. Hierbei werden die Ausgangsmaterialien für die Kobaltgewinnung, Erze und Hüttenprodukte aufgeschlossen. Oxydische Erze werden mit Mineralsäuren, Salzen und Salzlösungen behandelt. Arsenide, Antimonide, Sulfide werden vorher abgeröstet, um Arsen, Antimon und Schwefel nach Möglichkeit zu entfernen. Die Verflüchtigung des Arsens sucht man durch einen Zusatz von Kohle zur Reduktion gebildeter Arseniate möglichst vollkommen zu gestalten. Auch sucht man durch Erhitzung des Röstgutes mit Soda und Salpeter den Rest des Arsens in wasserlösliches Alkaliarseniat überzuführen, das man durch Auslaugen von den Oxyden der Schwermetalle trennt.

Ein vollständiges Totrösten des Erzes, also eine vollständige Entfernung des Arsens auf diesem Wege, läßt sich praktisch nicht erzielen, und so muß man in dem Röstgute mit dem Vorhandensein arsensaurer Salze rechnen, die einerseits den Löseprozeß sehr ungünstig beeinflussen und andererseits große Mengen Arsen in die Lösung bringen. Sind die Kobaltgehalte der Erze nicht hoch, so kann man durch die obenangegebene Arbeitsweise, Rösten des Erzes, Verschmelzen auf Speise, Rösten der Speise, Verschmelzen der Speise auf *konz.* Speise, nicht bloß den Gehalt des zu laugenden Materiales stark an Kobalt anreichern und dadurch die Menge des zu laugenden Materiales vermindern, sondern auch die Menge des Arsens und des Eisens im Verhältnis zum Kobalt stark herabsetzen.

Es ist auch vorgeschlagen worden, die arsenhaltigen Erze mit Soda und Salpeter oder mit Soda und Schwefel zu schmelzen, um das Arsen als wasserlösliches Alkaliarseniat oder als sulfoarsensaures Alkali mit Wasser herauszulösen. Dieses Verfahren dürfte sich wirtschaftlich zu teuer stellen.

Nach dem *D. R. P.* 285 791 haben GEBR. BORCHERS, Goslar, vorgeschlagen, Erze, welche Arsen, Kobalt, Nickel, Eisen u. s. w. enthalten, mehrmals abwechselnd mit *konz.* Schwefelsäure und festem Natriumbisulfat zu behandeln, um sie aufzuschließen. Über die praktische Ausführung des Verfahrens ist nichts bekannt geworden.

Als Aufschlußmittel für die durch Rösten vorbereiteten oder schon von vornherein als Oxyde vorhandenen Erze kommen Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Ferrosulfat, Natriumbisulfat u. s. w. in Betracht. Die Schwermetalle werden in die entsprechenden wasserlöslichen Chloride, Sulfate u. s. w. übergeführt und die resultierenden Laugen dann einer weiteren Trennung unterworfen. Voraussetzung für diese Arbeitsweise ist, daß die Erze bzw. Hüttenprodukte nicht zu arm an Kobalt sind und nicht zu viel fremde, wertlose Metalloxyde und säurelösliche Gangart enthalten, da sonst das Verfahren unökonomisch wird. In gewissem Sinne ist Salzsäure der Schwefelsäure und ihren Salzen als Extraktionsmittel vorzuziehen, da hier bei der späteren Behandlung mit Kalk nicht der so überaus lästige Gips fällt wie bei den Sulfatlaugen. Leider setzen die gerösteten Erze der Extraktion

mit Salzsäure — wie übrigens auch der mit Schwefelsäure — einen großen Widerstand entgegen. Durch die hohe Röstungstemperatur sind die Metalloxyde schwer löslich geworden. Leichter wird der Aufschluß durch Rösten mit Natriumbisulfat erreicht. Hier macht sich wieder oft der Nachteil bemerkbar, daß die Kieselsäure wasserlöslich gemacht wird und sich nachträglich gallertartig ausscheidet, so daß ein Filtrieren fast unmöglich ist.

Die Frage, ob Salzsäure- oder Schwefelsäureaufschluß vorzuziehen ist, ist von Fall zu Fall vom wirtschaftlichen Standpunkte zu entscheiden. Bei Speisen, die keine nennenswerten Mengen von Blei und Kupfer und kein Edelmetall enthalten, erscheint eine Verarbeitung in salzsaurer Lösung einfacher, während beim Vorhandensein der genannten Metalle die Verarbeitung in schwefelsaurer Lösung vorzuziehen ist. Der Vorzug des Salzsäureaufschlusses liegt darin, daß die billigen Calciumreagenzien angewandt werden können, während man sie in schwefelsauren Laugen am besten vermeidet.

Nach einem Verfahren von HERRENSCHMIDT (*Berg-Hütten Ztg.* 1891 461) werden die fein gemahlenen Erze mit 18% MnO_2, 3% CoO, 1,25% NiO, 39% Fe_2O_3, 5% Al_2O_3, 2% $CaO + MgO$, 8% SiO_2 und 32,75% Glühverlust auf den Werken der MALÉTRA CHEMICAL CO. bei Rouen in Frankreich unter Einleiten von Dampf mit *konz* Ferrosulfatlösung behandelt Mangan, Kobalt und Nickel lösen sich als Sulfate, während Eisen als basisch schwefelsaures Eisen zurückbleibt. Abgesehen von allem anderen verlangt das Verfahren einen billigen Eisenvitriol

STAHL (*D R. P.* 58417, 66265, *Berg-Hütten Ztg.* 1893, 1) unterwirft ungeröstete Erze mit etwa 1% *Co*, Spuren von *Ni* und *Cu*, 2,5—4% *As*, etwa 12% Fe_2O_3, 0,2—1,4% *Mn*, 75—88% unlöslichem Rückstande zunächst zur Entfernung des Arsens einer oxydierenden und dann unter Zusatz von Sägemehl einer reduzierenden Röstung im Fortschaufelungsofen. Alsdann wird das Röstgut mit 10% zink- und nickelfreiem Schwefelkies und 15% Abfallsalz vermengt und chlorierend geröstet. Das hier fallende Gut wird mit den schwachsauren Wässern vom Kondensationsturm gelaugt. Kobalt, Nickel und Kupfer gehen nahezu vollständig (bis 95% und darüber), Mangan zum größten Teil als Chloride in Lösung, ebenso beträchtliche Mengen von Alkali als Sulfate und unzersetzte Chloride; Eisen wird als Oxyd unlöslich STAHL hofft, daß man auf diese Weise noch arme Geschicke mit nur 0,8—1,0% *Co* und der sonst hier vorliegenden Zusammensetzung mit Erfolg zugute machen kann.

Die Ähnlichkeit des Verhaltens der 3 Metalle Eisen, Nickel und Kobalt in ihren Lösungen bereitet große Schwierigkeiten. Alkalihydrate oder Alkalicarbonate, die gebräuchlichen Fällmittel, fällen unter gewöhnlichen Bedingungen die Hydrate oder Carbonate der 3 Metalle. Die großen Mengen von Eisen, Arsen und Säure, die beseitigt werden müssen, halten beträchtliche Mengen von Kobaltlösung zurück und sind daher die Quelle großer Kobaltverluste. Daher ist es nötig, in verdünnten Lösungen zu arbeiten, um die einzelnen Fällungen einigermaßen erfolgreich zu gestalten. Man kann damit rechnen, daß man auf einen *Gew.-Tl.* erzeugten Kobalts 3000 *Gew.-Tl.* Lösung verarbeiten muß. Der Prozeß ist kein vollkommener; denn aus einem Erze von 5% *Co*, 4% *Ni*, 10% *Fe*, 14% *As*, 7% *S*, 1% *Cu*, 20% SiO_2 erhält man ein Oxyd mit 70,5% *Co*, 1,0% *Ni*, 0,25% *Fe*, Spur *As*, 0,1% *S*, 0,03% *Cu*, 0,2% SiO_2.

Der Gang der Verarbeitung der erhaltenen Laugen ist etwa folgender: Die Lauge passiert zur Abscheidung des Silbers Kupfergranalien. Hierauf fällt man das Kupfer als Schwefelmetall oder Zementkupfer. Fällt man das Silber mit Kupfer und dieses mit Eisen oder auch beide zusammen mit Eisen, so ist darauf zu achten daß alle Eisensalze in der Ferroform vorliegen, da sonst der Eisenverbrauch und bei Fällung des Silbers mit Kupfer auch der Kupferverbrauch durch Umsetzung der Ferrisulfate in Ferrosulfate zu hoch wird. Bei der Zementkupferfällung ist noch zu beachten, daß das Arsen metallisch bzw. in einer dem SCHEELEschen Grün, $HCuAsO_3$, ähnlichen Zusammensetzung fällt. Dadurch aber erhöht sich der Eisenverbrauch. In neutraler Lauge dagegen entwickelt sich leichter der giftige gasförmige Arsenwasserstoff; zugleich wird mehr Nickel und Kobalt niedergeschlagen und das Zementkupfer stark durch basische Eisensalze verunreinigt. Falls das Kupfer nicht in sehr großen Mengen vorhanden ist, fällt man es deshalb lieber mit Schwefelalkalien oder Schwefelwasserstoff vor der Eisenfällung oder auch als Sulfid sowie als basisches Carbonat nach der Eisenfällung. Im letzten Falle entsteht, je nach den Umständen, ein Carbonatniederschlag mit mehr oder weniger Nickel und Kobalt.

Das Eisen wird nach vorheriger Oxydation mit Soda oder Kalkmilch gefällt. Man erhält es als Eisenhydroxyd vor dem Kupfer, Nickel und Kobalt. Es läßt sich leicht der Punkt erreichen, bei dem sämtliches Eisen ohne irgend welches Nickel und Kobalt ausgefällt wird. Durch genügendes Auswaschen des Niederschlages kann man ihn vollständig nickel- und kobaltfrei erhalten. Bereitet die Fällung des Eisens, frei von Kobalt, Schwierigkeiten, so kann durch fraktionierte Fällung des Eisens seine Hauptmenge frei von Nickel und Kobalt erhalten werden. Aber die fraktionierte Fällung wird vermieden werden können, da das im Eisenhydroxyd-Niederschlage anwesende Nickel und Kobalt bei nicht zu hoher Laugenkonzentration wohl nur als $NiSO_4$ und $CoSO_4$ mechanisch festgehalten wird, so daß es durch gutes Auswaschen entfernt werden kann. Auf jeden Fall läßt sich in der angegebenen Weise, ev. unter Verwendung einer fraktionierten Fällung, eine eisenfreie Lösung erhalten. Der etwa entstandene kobalthaltige Eisenniederschlag kann bei der nächsten Fällung mit zugeschlagen werden, wobei sich Kobaltcarbonat mit Eisenchlorid bzw. Ferrisulfat wieder umsetzt. Die Fällung des Eisens ist in der Kälte vorzunehmen, da bei Temperaturen über 40^0 auch Kobalt mitfällt. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure und Anwendung von Calciumcarbonat oder Kalkmilch entsteht natürlich der äußerst lästige Niederschlag von Gips. Die Oxydation des Eisens vor der Fällung erfolgt im allgemeinen mit Chlorkalk, wobei sich natürlich $CaSO_4$ bildet, das sich zum Teil im Kobalt und Nickel wiederfinden würde. Deshalb sind Alkalireagenzien vorzuziehen, doch sind diese sehr kostspielig. Man kann die Lauge aber auch durch das billige flüssige Chlor unter gleichzeitiger vorsichtiger Fällung mit Soda oxydieren. Sollte sich hierbei Eisen unoxydiert ausscheiden, so reißt dieses den entstehenden Sauerstoff begierig an sich; Kobalt- und Nickelcarbonat, die etwa mit ausfallen, setzen sich in diesem frisch gefällten Zustande vollständig mit Ferrisulfat um. Nach der Eisenfällung erweist es sich als vorteilhaft, die Lauge durch direkten Dampf auf etwa 50^0 zu erhitzen, wodurch sich das Hydrogel zusammenballt und der Filtration keine Schwierigkeiten bereitet. Ein Wiederlösen der mitgefallenen Arsensäure scheint hierbei nicht in erheblichem Maße stattzufinden. Der kolloidale Niederschlag des Eisenhydroxyds reißt die arsenige Säure bzw. die Arsensäure durch Adsorption mit sich, wodurch gleichzeitig das Arsen, u. zw. vollständig, wenn die Menge des Eisenniederschlages entsprechend groß ist, aus der Lauge entfernt wird. Ebenso wie mit Eisenhydroxyd fällt auch das Arsen mit basischem Eisensulfat. Ist für die Fällung des Arsens nicht genügend Eisen vorhanden, so muß solches zugesetzt werden.

In der vom Eisenniederschlage abfiltrierten Lösung kann außer Kobalt und Nickel noch Mangan vorhanden sein. In diesem Falle verfährt HERRENSCHMIDT (*Berg-Hütten Ztg.* **1893**, 461) wie folgt: Die Lösungen der 3 Metalle werden mit Natriumsulfid versetzt. Kobalt und Nickel fallen vor dem Mangan. Man hat also nur nötig, die für die Fällung der beiden ersten Metalle nötige Menge Natriumsulfid in geringem Überschuß zuzusetzen, um die Hauptmenge des Mangans in Lösung zu behalten. Der sulfidische Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren und sorgfältigen Auswaschen mit Eisenchlorid behandelt, wodurch Mangansulfid, die anderen Metalle aber nicht, in Lösung gebracht wird. Das bei dieser Operation in den Niederschlag gelangte Eisen wird später durch Kupfer und dieses wieder durch Nickel entfernt. Die Sulfide des Kobalts und Nickels werden nach dem Trocknen vorsichtig geröstet und in die Sulfate übergeführt.

STAHL (*D. R P.* 66265) behandelt den Niederschlag von Natriumsulfid mit Essigsäure und Schwefeldioxyd, um einerseits das Kobaltsulfid zu reinigen und andererseits den Schwefelwasserstoff durch Umsetzung in Pentathionsaure unschädlich zu machen.

$$2\,CH_3 \cdot CO_2H + MnS = (CH_3 \cdot CO_2)_2Mn + H_2S \text{ und } 5\,H_2S + 5\,SO_2 + H_2O = H_2S_5O_6 + 5\,S + 5\,H_2O$$

(vgl. WACKENRODER, *Arch. Pharmaz.* **16**, 130).

Wenn kein Mangan vorhanden ist, was meistens der Fall ist, da sein Oxyd nur im schwarzen Erdkobalt in beträchtlichen Mengen vorkommt, in arsenhaltigen

Erzen und Hüttenprodukten aber fast gar nicht, so gestaltet sich die Aufarbeitung der letzten Laugen etwas einfacher. Aus dem stark alkalischen bzw. kalkhaltigen Filtrat von der Eisenfällung schlägt man zur Entfernung dieses nachteiligen Ballastes die beiden Metalle als Carbonate (mit Na_2CO_3, $CaCO_3$) oder Sesquioxyde (Chlorkalk) zusammen nieder. Der oxydische Niederschlag von Kobalt und Nickel wird in Salzsäure gelöst und aus der erwärmten neutralen Flüssigkeit das Kobalt mit Chlorkalk als Kobaltsesquioxyd gefällt. Ein Überschuß von Chlorkalk ist zu vermeiden, da sonst auch Nickel mitfällt. Setzt man dagegen zu wenig Chlorkalk zu, so daß also etwas Kobalt in Lösung bleibt, so erhält man einen nickelfreien Kobaltniederschlag. Aus dem Filtrat schlägt man das Nickel in der Wärme mit Natronlauge oder Calciumhydroxyd als Nickelhydroxyd oder mit Soda oder Calciumcarbonat als Nickelcarbonat nieder. Ätznatron und Calciumhydroxyd geben einen stark hydratischen Niederschlag, sind also nicht zu empfehlen.

Man kann natürlich das Kobalt auch mit Natriumhypochlorit und Ätznatron fällen und auf diese Weise die Zufuhr von Calciumsalzen vermeiden. Da es vorteilhaft ist, einen dichten Niederschlag des Kobaltoxydes zu erzielen, und man deshalb den Niederschlag möglichst schnell fällt, so ist es zweckmäßig, die Fällung fraktioniert auszuführen. Die erste Fällung geschieht so rasch und so weit, als noch wenig Nickel mitgefällt wird. Bei der zweiten Fällung wird alles Kobalt langsam ausgefällt und der Niederschlag in frisch gefälltem Zustande in ungefällte Nickel-Kobalt-Lauge gebracht, so daß sich das Nickelhydroxyd wieder in Nickelsulfat umsetzt.

Man kann das Nickel auch vor dem Kobalt fällen, indem man die siedende Chloridlösung beider Metalle mit Soda versetzt, wodurch Nickelcarbonat mit wenig Kobaltcarbonat ausfällt. Eine geringe Menge Nickel bleibt in Lösung. Aus dem Filtrat wird das Kobalt durch einen weiteren Zusatz von Soda als Carbonat oder durch Chlorkalk als Sesquioxyd gefällt. Diese Niederschläge sind stets etwas nickelhaltig.

HERRENSCHMIDT (l. c.) teilt das Lösungsgemisch der reinen Chloride von Nickel und Kobalt in 2 Teile. In dem einen Teil fällt er die beiden Metalle zusammen durch Calciumhydroxyd als Hydroxydul. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird durch Chlor und Luft zu Sesquioxyd oxydiert und damit der andere Teil der Chloridlösung behandelt. Das in dem Niederschlag enthaltene Nickeloxyd soll dann das Kobalt der Kobaltchlorürlösung als Kobaltsesquioxyd ausfallen und dabei selbst als Nickelchlorür in Lösung gehen, so daß schließlich ein nickelfreier Kobaltniederschlag und eine kobaltfreie Nickellösung erhalten wird. Über den praktischen Erfolg dieses Verfahrens, das auf den Werken der MALETRA-GESELLSCHAFT ausgeübt worden sein soll, ist nichts bekanntgeworden. Eine Umsetzung von Nickeloxyd mit Kobaltchlorür in der gedachten Art findet allerdings statt; indessen geht sie selbst in der Siedehitze sehr langsam und nicht quantitativ vor sich.

Nach dem *D. R. P.* 222 141 (BARTON und MCCHIE [1908]) sollen die beiden Chloride durch Auskrystallisierenlassen der Laugen und Wiederholung dieser Operation mit der erhaltenen Mutterlauge u. s. w. getrennt werden. Das Verfahren ist praktisch ungeeignet, da es ein unreines Kobaltsalz und sehr viele Zwischenprodukte liefert.

Die Methode von KUNZEL (HOFMANNS Ber. über d. Entw. d. chem. Ind. 2, 865) Nickel und Kobalt so zu scheiden, daß man unter Zusatz der äquivalenten Menge von Ammonsulfat und etwas freier Schwefelsäure das Nickel als schwerlösliches $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$ abscheidet, während Kobalt als leichtlösliches $(NH_4)_2Co(SO_4)_2$ in Lösung bleibt, hat nur dann einen gewissen Erfolg, wenn sehr wenig Nickel vorhanden ist. Als exakte Trennungsmethode ist sie nicht anzusehen.

Bei Verwendung von Salzsäure erhält man aus der *konz.* Speise eine Lösung, die Kupfer, Kobalt und Nickel als Chloride enthält. Reicht die Menge des vorhandenen Eisens nicht aus, um das Arsen durch Adsorption bei der Fällung des Eisens mit niederzuschlagen, so muß man entsprechende Mengen Eisenchlorid der Lösung zusetzen. Man läßt abklären und filtriert die Lösung vom Löserückstande ab. Sodann setzt man Kalkmilch zu, bis die Lösung neutral ist. Das Eisen und mit diesem das Arsen fallen aus. Man filtriert und behandelt dann die Lösung mit Schwefelwasserstoff, um ev. Spuren von Arsen und vorhandenes Kupfer auszufällen. Zu der klaren Lösung setzt man dann Calciumhypochlorit, wodurch Kobalt allein als schwarzes Kobalthydroxyd ausfällt.

$$2\,CoCl_2 + CaOCl_2 + 2\,Ca(OH)_2 = Co_2O_3 + 3\,CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Das abfiltrierte, getrocknete und geglühte Oxyd enthält etwa 76—77% Kobalt. Nickel wird aus der Lösung mit Kalkmilch gefällt. Nach einer entsprechenden Be-

handlung des Niederschlages zur Beseitigung der Calciumsalze wird der Nickelniederschlag ebenfalls getrocknet und calciniert.

Die Verarbeitung der Speisen und der Rückstände von der Cyanidlaugerei im Kobalt-Distrikte ist nach LIDDELL etwa folgende:

Die geröstete Speise wird in gußeisernen Topfen mit soviel Schwefelsäure, wie nötig ist, um alle Metalle in lösliche Sulfate überzuführen, verrührt. Die Mischung ist dickflüssig und wird in noch flüssigem Zustande ausgegossen, da sie bald erhärtet. Die sulfatisierte Speise wird in hölzernen Gefäßen mit Wasser verrührt, wobei die Hauptmenge des *Cu, Fe, Co, Ni* und *As* in Lösung geht, während das Antimon infolge Hydrolyse als feiner weißer Niederschlag ausfällt. Die freie Säure der Lösung wird durch Calciumcarbonat neutralisiert, wodurch die Hauptmenge des Arsens, das Antimon und ein Teil des Eisens als Arseniate, Arsenite, Antimoniate und Antimonite ausfallen. In den Niederschlag gehen weiter das Silber und ungelöste Speise. Der Niederschlag wird abgepreßt und dann auf Silber verschmolzen. Das Eisen wird aus der Lösung mit Calciumcarbonat gefällt, wobei die letzten Mengen Arsen mit ausfallen. Damit alles Arsen hierbei ausfällt, soll die Lösung 2—3 Tl. Eisen auf 1 Tl. Arsen enthalten, und dementsprechend wird in der Speise auch das Verhältnis von Eisen zu Arsen eingestellt, das bei höheren Kupfergehalten derselben auf 1,5:1 herabgesetzt werden kann. Dann fällt man das Kupfer mit Natriumcarbonat als basisches Kupfercarbonat. Wenn die Menge des Nickels und Kobalts im Verhältnis zum Kupfer in der Lauge zu hoch ist, fällt etwas Nickel und Kobalt mit dem Kupfer aus Der Kupferniederschlag wird in Schwefelsäure gelöst und die Lauge auf Kupfervitriol verarbeitet. Die Mutterlauge von der Krystallisation geht in den Kreislauf der Laugen der Kobaltanlage zurück.

Die Fällung des Kobalts erfolgt durch eine Lösung von Natriumhypochlorit, die man dadurch erhält, daß man Chlor in eine Lösung von Ätznatron und Natriumcarbonat einleitet, ein Verfahren, das bei der CONIAGAS REDUCTION CO. ausgearbeitet worden ist. Die Fällung wird abgebrochen, wenn Nickel mit auszufallen beginnt Dieser Zeitpunkt hängt von dem Verhältnis der Mengen Kobalt zum Nickel in der Lösung ab. Man benutzt zur Erkennung dieses Zeitpunktes die Farbe der Lösung aus der man das Kobalt fällt, indem man sie mit einer Lösung vergleicht, in der ein bestimmtes Verhältnis von Kobalt zu Nickel vorhanden ist.

Der Kobaltniederschlag ist von dunkelbrauner Farbe und enthält im trockenen Zustande etwa 59,0% *Co*. Er wird mit calcinierter Soda erhitzt, um vorhandene basische Sulfate des Kobalts zu zerlegen, ausgewaschen und getrocknet oder geglüht, um das Kobalt in die gewünschte Form des Oxydes des Handels überzuführen. Schwarzes Kobaltoxyd enthält 70% Kobalt + Nickel, wobei der Nickelgehalt gewöhnlich weniger als 1% beträgt. Graues Oxyd erhält man aus dem Hydroxyd in ähnlicher Weise, wobei man eine längere und größere Hitze am Schlusse des Glühens gibt, wodurch der Kobaltgehalt auf 75—76% *Co* steigt. Das graue Oxyd wird auch zur Herstellung von Kobaltmetall verwendet.

Nach der angegebenen Fällung des Kobalts ist das Verhältnis Kobalt zu Nickel in der Lösung 2:3. Man fällt die letzten Mengen des Kobalts aus der Lösung, wobei man einen Schlamm erhält, der 9 Tl. Kobalt auf 1 Tl. Nickel enthält. Dieser wird wieder gelöst und geht in den Prozeß zurück. Die bei Fällung der zweiten Post Kobalt verbleibende Lauge enthält 5—8 *g* Nickel je 1 *l* und erhebliche Mengen von Alkalichloriden und Alkalisulfaten. Das Nickel wird durch calcinierte Soda als basisches Carbonat gefällt. Die Fällung liefert ein gutes Ergebnis, bis etwa 85% des Nickels gefällt sind. Dann wird etwas Natriumhypochlorit zugegeben, und es werden die restlichen 10—14% Nickel gefällt. Es ist nicht immer wirtschaftlich vorteilhaft, über ein Ausbringen von über 95% des Nickels in der Lösung hinauszugehen. Das Nickelhydroxyd ist schwarz, enthält 45% Nickel in trockenem Zustande und geringe Mengen von Na_2SO_4 und $NaCl$. Durch Calcination erhält man das grüne Nickeloxydul.

Die Oxyde des Kobalts und des Nickels werden in der Regel in elektrischen Öfen, gewöhnlich in Dreiphasen-Öfen von HÉROULT, unter Zuschlag von Holzkohle oder Koks und von Kalkstein zur Verschlackung des Schwefels reduziert. Das erzeugte Metall enthält etwa 1% *C* und 0,015% *S*.

Kobalt wird aus seinen reinen Oxyden oder Salzen mit und ohne Zuschlag durch Reduktion hergestellt.

1. Kobaltoxydul wird mit 10—12% Starkemehl bei mäßiger Rotglut im Kohlentiegel erhitzt. SELVE und LOTTER (*D. R. P.* 25798) setzen noch 2,5—3,0% Mangandioxyd zu. In diesem Falle wird das Kobalt etwas manganhaltig. 2. Kobaltsesquioxyd wird im Wasserstoffstrom geglüht. Die Reduktion zu Kobaltoxydul erfolgt schon bei etwa 200°, die Reduktion zu Metall (Pulver) nach A. COHN und M. GLASER (*Ztschr. anorgan. Chem.* **33**, 20 [1903]) bei 500—600°. 3. Durch Glühen und Reduktion von Kobaltoxalat, von Kobaltoxyd mit Salmiak, von Kobaltchlorür oder -sulfat u. s. w. 4. Durch Elektrolyse aus ammoniakalischer Losung unter Zusatz von Ammonsulfat in der Warme. Nach FÖRSTER (Elektrochemie wasseriger Lösungen **1905**, 294) ist Kobalt aus seinen Sulfat- und Chloridlösungen ebenso leicht abzuscheiden wie Nickel. Das nach 1—3 bei niederer Temperatur erhaltene Produkt stellt eine graue, pulverige, selten gesinterte Masse dar, die im Kalk- oder Magnesiatiegel bei sehr hoher Temperatur (Gebläse), ev. unter Zusatzen, wie Kaliumpermanganat (*D. R. P.* 28989), Magnesium (FLEITMANN, *B.* **12**, 454), umgeschmolzen wird.

Um aus den Rückständen des MOND-Prozesses (s. Nickel), bei dem das Nickel als Carbonyl vom Kupfer getrennt wird, das Kobalt, das in diesem zurückbleibt, u. zw. als nickelfreies Kobalt zu gewinnen, schlägt man folgenden Weg ein (G. MALCOLM DYSON, The Chemical Age, Monthly Metallurgical Section **19**, 33 [1928]): Bei allen gebräuchlichen Verfahren der Nickel-Kobalt-Trennung enthält auch bei sorgfältiger Durchführung des Verfahrens das Kobalt etwas Nickel, etwa 1—2%. Man hat nun gefunden, daß, wenn man eine Lösung von Kobaltchlorid, die einen Überschuß von Ammoniak enthält, mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt oder sie mit Luft behandelt, man ein Komplexsalz von der Art der Aquapentammine erhält. Dieser Körper Aquapentammin-Kobaltchlorid, $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$, wird als Roseokobaltchlorid bezeichnet. Wenn man diese Substanz in wässeriger Lösung mit Dampf behandelt, wird sie in Chloropurpureokobaltchlorid übergeführt, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, das nicht merklich in Wasser löslich ist — 1 Tl. in 287 Tl. bei 10°. — Da eine entsprechende Verbindung des Nickels nicht besteht, so kann man auf diese Weise Kobalt vom Nickel vollständig trennen.

Man oxydiert zu diesem Zwecke die vom Arsen und Eisen in angegebener Weise befreite Lösung entweder mit technischem Wasserstoffsuperoxyd oder durch Luft unter Verwendung von Druck, nachdem man die Lauge durch einen erheblichen Überschuß von Ammoniak alkalisch gemacht hat. Hat man diese Behandlung einige Stunden durchgeführt, so wird die so erhaltene Lösung von Roseokobaltchlorid mit Dampf behandelt, worauf die Purpureoverbindung ausfällt. Sie wird abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, da sie in dieser noch weniger löslich ist als in Wasser. Aus dem Niederschlage erhält man Kobaltoxyd durch Kochen mit Kalkmilch. Ammoniak wird frei und kann wieder gewonnen werden, und Calciumchlorid geht in Lösung, während das Kobaltoxyd ausfällt. Auf diese Weise erhält man ein analytisch von Nickel freies Kobalt.

Reines nickelfreies Metall wird nur für wissenschaftliche Zwecke hergestellt. Es enthält jedoch selbst ein Kobalt puriss. von *Merck* noch 1,62% Nickel nebst 0,10% Eisen und Spuren von Kupfer (W. GÜRTLER und G. TAMMANN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **42**, 353 [1904]; **45**, 205 [1905]).

Analyse. Die Verunreinigungen des Kobalts und seiner Verbindungen können in *Cu, As, Sb, Bi, Fe, Mn, Ni* u. dgl. bestehen. Die ersten 4 Metalle fällt man mit Schwefelwasserstoff; aus dem von Schwefelwasserstoff befreiten und oxydierten Filtrat wird das Eisen als basisch essigsaures Eisen abgeschieden (Acetatmethode). Das Filtrat hiervon wird mit einer weiteren Menge von Essigsäure bis zum starken Vorwalten und dann mit 3—5 *g* Natriumacetat auf 1 *g* $Ni + Co$ versetzt, auf 70° erwärmt und andauernd Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nickelsulfid und Kobaltsulfid fallen aus, Mangan bleibt in Lösung. Aus dem eingeengten Filtrat scheiden sich unter Umständen nachträglich noch geringe Mengen von Kobalt- und Nickelsulfid aus. Die vereinigten Sulfide werden in Salpetersäure gelost und die überschüssige Säure verjagt. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit versetzt man in der Wärme mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim (berechnet auf $Ni + Co$ in geringem Überschuß) und macht schwach ammoniakalisch. Nickeloxim fällt als

prachtvoll roter Niederschlag, frei von Kobalt, aus, wird noch heiß durch einen NEUBAUER-Tiegel filtriert, getrocknet und gewogen. Der Niederschlag enthält 20,31% Nickel. Das nickelfreie Filtrat wird eingeengt, zur Zerstörung des Oxims mit Schwefelsäure versetzt, hierauf etwas Ammonsulfat und Ammoniak in reichlichem Überschuß zugesetzt und elektrolysiert. Kobalt wird als reines Metall erhalten.

Das Trennungsverfahren rührt von L. TSCHUGAEFF (*Ztschr. anorgan. Chem.* **46**, 144 [1905]; *B.* **38**, 2520; s. auch O. BRUNCK, *Ztschr angew. Chem.* **20**, 1844 [1907]) her. Andere sehr gute Trennungsmethoden des Nickels vom Kobalt beruhen auf der Verwendung von α-Nitroso-β-naphthol (M. ILLINSKI und G. v. KNORRE, *B.* **18**, 699 [1888]) und Dicyandiamidin (H. GROSSMANN und B. SCHÜCK (*B.* **39**, 3356 [1906]; *Ztschr. anorgan. Chem.* **20**, 1642 [1899]; *Chem.-Ztg.* **31**, 535, 911 [1907]) Sie haben die älteren bekannten Verfahren (Abscheidung des Kobalts als Kaliumkobaltnitrit, verschiedenes Verhalten der Alkalidoppelrhodanide beim Ausschütteln mit Äther-Amylalkohol u. s. w.) verdrangt.

Verwendung. Wachsende Mengen von Kobalt vermehren die Festigkeit und Elastizität von Stahl (J. O. ARNOLD und A. A. READ, Inst. Mech. Engrs, 19. März 1915; *Mineral Industry* **24**, 524 [1916]); sie erniedrigen die Duktilität des Stahles, verglichen mit einfachen Stählen von gleichen Kohlenstoffgehalten. Kobalt ist bestrebt, den Kohlenstoff aus der gebundenen Form in die des Graphits überzuführen für Stähle mit 0,64% *C* und darüber bei *Co*-Gehalten von 2,68% und darüber. Die Wirkung von Kobalt ist in dieser Beziehung unähnlich der des Nickels.

Durch dieses Verhalten ist die Verwendung des Kobalts in der Erzeugung von Edelstählen gegeben. Es dient zur Herstellung von Schnellarbeitsstählen und besonders für Magnetstahl (Bd. **IV**, 150). Wichtig ist auch seine Verwendung für die Stellite (s. d.) (75% *Co* und 25% *Cr* mit wechselnden Zusätzen von *Wo*); diese dienen infolge ihrer großen Härte und Unangreifbarkeit zur Herstellung von medizinischen Instrumenten, die sterilisiert werden. Die Kobalt-Chrom-Legierung mit 60% *Co*, 12% *Cr*, 24% *Fe*, 2% *Mn* ist ein Ersatz für Nickel-Chrom als Widerstandsmaterial für elektrische Öfen; sie besitzt einen höheren Schmelzpunkt als jene und wird bei hohen Temperaturen weniger stark als jene oxydiert; sie ist aber natürlich auch viel teurer als jene. Aluminium-Kobalt-Legierungen mit 12% *Co* besitzen eine um 85% höhere Zugfestigkeit und eine um 100% höhere Härte als reines Aluminium. Da diese Legierung auch viel widerstandsfähiger gegen Alkalien und organische Säuren ist, so ist sie zur Herstellung von Kochgeschirren u. s. w. vorgeschlagen worden. Es sind Versuche im Gange, bei verschiedenen Metallegierungen den Zusatz von Nickel durch einen solchen von Kobalt zu ersetzen, da anscheinend das Kobalt wesentlich stärker als das Nickel im gewünschten Sinne auf die Eigenschaften der betreffenden Legierungen einwirkt.

Über die Versuche der Verwendung von Kobalt für die Zwecke der Elektroplattierung s. Galvanoplastik, Bd. **V**, 510. Trotz der guten Eigenschaften der erzielten Niederschläge kann Kobalt das für diese Zwecke benutzte Nickel wegen seines hohen Preises nicht verdrängen. S. ferner Kobaltfarben, Bd. **VI**, 580, und Kobaltverbindungen, Bd. **VI**, 582.

Wirtschaftliches. Hauptproduzent für Kobalt war früher Deutschland, das außer seinen eigenen Erzen auch die Erze vom Kongo und von Canada verarbeitete. Neukaledonien und Missouri, dessen Erze von der MISSOURI COBALT CO. auf der Hütte zu Fredericktown seit 1918 verarbeitet werden, spielen als Kobaltproduzenten keine erhebliche Rolle. Die canadischen Erze gingen bis 1914 im wesentlichen nach Europa. Da von da ab die Nachfrage nach Kobaltmetall in Canada und den Vereinigten Staaten wuchs, stieg auch fortlaufend die Produktion Canadas an Erzen, die jetzt im wesentlichen auf 3 Werken in Canada verarbeitet werden: DELORO SMELTING AND REFINING CO., Deloro; CONIAGAS REDUCTION CO., Thorold, und METALS CHEMICAL LIMITED, Wellano, Ontario.

Die Produktion der Schmelzhütten von Ontario betrug in den Jahren 1918–1926 in 1000 lbs.

	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926
Kobaltoxyd zu 70% *Co*	1176	785	752	216	360	454	512	575	225
Kobaltmetall	473	151	227	222	106	228	174	332	396
Gemischte Oxyde, Angabe in Metall	–	–	–	–	39	–	–	–	275
Kobaltverbindungen	–	–	–	–	–	793	1664	558	–

Die Produktion von Kobalt in Form einer Kupfer-Kobalt-Eisenlegierung wurde durch die UNION MINIÈRE DU HAUT KATANGA im Jahre 1925 aufgenommen. Die Legierung wird in Oolen (Belgien) auf Kobalt und dessen Verbindungen aufgearbeitet. 1926 wurden 750 *t* Legierung produziert, die 300 *t* Kobalt (Verbindungen als *Co* berechnet) lieferten (*Chemische Ind.* **1927**, 771).

In Canada wurden produziert an Kobalt, Metall, Verbindungen nach *Co*-Gehalt berechnet

1904	16 *t Co*	1915	206 *t Co*	1925 . .	558 *t Co*
1905 .	118 *t* „	1920 .	368 *t* „		

Der Gesamtwert der Produktion war 2,3 Million $ im Jahre 1925 Er fiel 1926 auf 1,12 Million $ (332 *t Co*) und stieg 1927 auf 1,76 Million $ (440 *t Co*) Der Preis betrug 1918 1,50 $, stieg bis 1921 auf 6 $ pro 1 lb, fiel 1922 auf etwa 3 $ und betragt ab 1925 etwa 2,50 $.

Der Weltverbrauch an Kobalt betrug 1925 rund 400 *t* jahrlich, wovon etwa 175 *t* als Metall, 200 *t* als Oxyde und 25 *t* in Form von Salzen Verwendung fanden In neuerer Zeit ist der Verbrauch an Kobalt wesentlich gestiegen, jedoch sind genauere Zahlen uber ihn in der Literatur noch nicht zu finden

Literatur: D M. LIDDELL, Handbook of nonferrous metallurgy. Voll. II. – MUTCH, Kobalt, McGraw-Hill Book Company New York 1926. – The mineral industry, its statistice, technology and trade founded by R. P ROTHWELL Vol. I–XXXVI *R Hoffmann.*

Kobaltfarben. Die wichtigste Kobaltfarbe ist die ***Smalte*** (von Schmelzen) oder Eschel, auch Streublau (Kobaltblau, Kobaltglas, Blaufarbenglas, Kaiserblau, Königsblau, Azurblau, Couleur) genannt, ein Kaliumkobaltsilicat (Kobaltglas), das sich durch eine prachtvoll blaue Farbe auszeichnet.

Geschichtliches. Schon den alten Agyptern und Romern war dieser Glasfluß bekannt. Doch wurde die Ursache der Blaufarbung noch von MATTHESIUS (Sarepta 1587) dem Wismut, von anderen (s LEHMANN, Cadmologia oder Geschichte des Farbenkobolds, 1761) dem Arsen und Eisen zugeschrieben. Erst BRAND bewies 1735, daß die blaufarbende Kraft ausschließlich dem Kobalt, das er als ein Metall erkannte, zukommt Die Gewinnung der Smalte wurde um die Mitte des 16 Jahrhunderts von SCHURER entdeckt Dieser verkaufte sein Geheimnis an England, wo die ersten Smaltemuhlen entstanden Sie bezogen ihren ganzen Bedarf an Kobalterzen aus Sachsen und gingen ein, als Kurfurst JOHANN I. die Ausfuhr dieser Mineralien verbot Er begrundete in Schneeberg in Sachsen die ersten noch heute bestehenden Blaufarbenwerke Nach BRUCHMULLER (Der Kobaltbergbau in Sachsen bis 1653, Diss. Leipzig 1897) soll aber ein Franke, PETER WEIDENHAMMER, schon 1520 in Schneeberg blaue Farben (aus Wismutgraupen) hergestellt haben; nach anderen Angaben (MELZER, Chronik von Schneeberg 1684; ROSSLER, Bergbauspiegel 1700) begann die Fabrikation der Smalte erst im Jahre 1541 Im Laufe der folgenden Jahrzehnte wurden im Erzgebirge noch weitere Schmelzofen und Farbmuhlen errichtet, aus welchen durch Kauf und Vertrag die heute noch bestehenden Privatwerke in Weidenpfannenstiel und das konigliche Werk in Oberschlema entstanden sind

Darstellung. Smalte wird erhalten durch Verschmelzen von Pottasche (nicht Soda) und Siliciumdioxyd unter Zusatz von Kobaltoxyd oder Kobaltoxydul. Man verwendet für die Herstellung meist kein reines Kobaltoxyd, sondern gewinnt unvollständig geröstete Erze und Hüttenprodukte, also Rohoxyde, die noch *Fe, Cu, Ni, Bi* u. s. w. enthalten und als Zaffer oder Saffler bezeichnet werden. Da die fremden Beimengungen, namentlich Nickel, die Reinheit und Intensität der Kobaltfärbung stark beeintrachtigen, so führt man die Röstung so, daß Kobalt möglichst in Oxyd übergeführt wird, ein Teil der Arsenmetalle aber noch unzersetzt bleibt. Beim späteren Schmelzen scheiden sich die Fremdkörper dann als Speise (Wismut als Metall) aus, die sich am Boden des Schmelzgefäßes ansammelt. Ein geringer Kobaltgehalt der Speise gilt als Beweis, daß die Schmelze nickelfrei ist (SCHNABEL, Handb. II, 1904, S. 795). Soda an Stelle von Pottasche ist nicht verwendbar, da das Natriumsalz wie auch Erden die Farbe der Smalte beeinträchtigen. An Stelle von Pottasche wird zuweilen Kaliumsulfat verwendet. Der SiO_2-Zuschlag besteht in reinem Quarz, der zu feinem Pulver vermahlen ist. Das Schmelzen erfolgt in feuerfesten Tontiegeln (Häfen von etwa 50 *kg* Inhalt), die zu 6–8 Stück in einen Schacht- oder Flammofen eingesetzt werden, oder auch in direkt befeuerten Flammofen, wie sie in der Glasindustrie verwendet werden. Die Entfernung der die Reinheit der Farbe beeinträchtigenden fremden Metalle wird durch einen Zusatz von Arsenik und die dadurch stattfindende Bildung einer Speise bewirkt, die vorwiegend die schädlichen Metalle, wie *Ni, Bi, Fe, Cu*, enthält und sich durch Absetzen ausscheidet, wenn man den Glasfluß kurze Zeit stehen läßt. Man granuliert durch Einbringen in kaltes Wasser. Die Smalte enthält immer etwas Speise mechanisch eingeschlossen. Zu ihrer Entfernung werden die Granalien nach vorhergehender weiterer Zerkleinerung (Pochen und Sieben) einer Aufbereitung in Setzmaschinen unterworfen. Das Setzgut wird naß gemahlen und geschlammt. Bei dieser Operation erhält man mehrere Produkte

von verschiedener Korngröße. Das feinste Material ist natürlich das wertvollste. Der Korngröße nach unterscheidet man Streublau (grobes, eckiges Pulver), Couleur (C, mittelfeines Pulver) und Eschel (E, feines Pulver), dem Kobaltgehalt nach die Sorten Fein, Mittel, Ordinär (F, M, O). Die einzelnen Sorten haben wieder Unterabteilungen, die man mit B (Böhmisch, mittleres Korn) und H (grobes Korn) bezeichnet. Auch der Farbe nach macht man Unterschiede. Je nachdem ist auch die chemische Zusammensetzung der Smalte verschieden. Nach LUDWIG (*Journ. prakt. Chem.* 51, 129) hielten z. B.

	I Modumer höhere Couleur	II Deutsche hohe Eschel	III Deutsche grobe blasse Couleur
SiO_2	70,86 %	66,20 %	72,12 %
$K + Na$	21,41 %	16,31 %	20,04 %
CoO	6,49 %	6,75 %	1,95 %
Al_2O_3	0,43 %	8,64 %	1,80 %
FeO	0,24 %	1,36 %	1,40 %
As_2O_5	Spur	–	0 08 %
$H_2O + CO_2$	0,57 %	0,92 %	0,46 %
CaO	–	–	1,90 %

Smalte wird von kalter Salzsäure oder Salpetersäure wenig, von Ätzalkalien gar nicht angegriffen. Heiße Salzsäure und Schwefelsaure ziehen eine gelbgrüne Lösung aus. Gegen Wasser ist Smalte nicht ganz beständig. Beim Schlämmen erhält man deshalb Gläser von hellerer und schmutzigerer Färbung, wenn es nicht mit großer Sorgfalt vorgenommen wird.

Da die Smalte nur eine gefärbte Glasmasse, aber keine Farbe im eigentlichen Sinne ist, so fehlen ihr die vornehmsten Eigenschaften der Farben, nämlich Deckkraft und Lebhaftigkeit des Tones, gänzlich. Von dem kaum nennenswerten Verbrauch als Künstlerfarbe abgesehen, wird sie deshalb zu Öl- und Lackanstrichen nicht verwendet. Dagegen ist sie vermöge ihrer großen Beständigkeit gegen hohe Temperaturen und ihrer Schmelzfähigkeit wegen zum Färben von Glasflüssen in der Töpferei, in der Fabrikation von Steinzeug, Emaille, Majolika, in der Glasindustrie hervorragend geeignet und durch kein anderes Produkt zu ersetzen. Verfälscht wird Smalte mit Gips, Ton und Ultramarin.

Die übrigen Kobaltfarben sind von untergeordneter Bedeutung; sie werden selten verwendet. Es seien erwähnt:

1. ***Chaux métallique, Kobaltviolett hell,*** eine violette Masse, zerrieben ein rosarotes Pulver, lichtbeständiger als Krapplack, aber weniger intensiv gefärbt Man erhält die Farbe durch Fällen eines Kobaltoxydulsalzes mit arsenigsaurem Alkali und heftiges Glühen des Niederschlages oder durch Glühen von Kobaltarseniat. Der Farbstoff ist gegen Zinkweiß sehr widerstandsfähig. Man erkennt ihn leicht an dem Arsenrauch, den er beim Glühen mit Kohle gibt.

2. ***Kobaltblau, Kobaltultramarin, Königsblau, Wienerblau, Thénards Blau, Leithners Blau, Dumonts-Blau,*** von WENZEL, Freiburg i. S., entdeckt, ist eine Verbindung von Kobaltoxydul mit Tonerde, $CoO \cdot Al_2O_3$, häufig mit wechselnden Mengen von Zinkoxyd. Das zinkfreie Präparat fällt stets rotstichig aus, während das zinkhaltige, je nach dem Gehalt an Zinkoxyd, eine rein blaue bis grünlichblaue Nuance zeigt. Man erhält die Farbe am schönsten durch anhaltendes heftiges Glühen eines Gemisches von Alaun und Kobaltoxydülsulfat, ev. unter Zusatz von Zinksulfat, ferner, wenn auch erheblich teurer, durch Glühen von Tonerdehydrat mit Kobaltnitrat oder -phosphat. Früher häufig als Wasser- und Ölfarbe zum Färben von künstlichen Blumen und für die Druckschrift auf Wertpapieren (weil sie photographisch schwer zu vervielfältigen ist) verwendet, dient sie jetzt nur noch zur Erzielung besonderer Effekte in der Kunst- und Porzellanmalerei (s. Bd. IV, 815). Der Kobaltgehalt schwankt zwischen 19 und 30%.

3. ***Kobaltbraun*** entsteht durch Glühen eines Gemenges von Kobaltoxydulsulfat, Eisenvitriol und Ammoniumsulfat.

4. ***Kobaltgelb, Aureolin, Indischgelb, Jaune indienne, Fischers Salz,*** ist Kaliumkobaltnitrit, $K_3Co(NO_2)_6 + H_2O$. Gelbes, krystallinisches Pulver, in 1120 Tl. Wasser bei 17° löslich, in heißem Wasser etwas mehr mit roter Farbe. Zur Darstellung fällt man eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Kobaltnitrat mit Kaliumnitritlösung.

Ein besonders leuchtendes Kobaltgelb gewinnt man, wenn man eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Natriumkobaltnitrit zu einer verdünnten Lösung von Kaliumacetat oder -nitrat setzt (ADIE und C. WOOD, *Journ. chem. Soc. London* 27, 1076 [1900]). Dieser Farbstoff hat dann die Zusammensetzung $Co(NO_2)_2 + NaNO_2 + 2\,KNO_2 + H_2O$.

Über die Lichtechtheit dieser Farbstoffe und ihre Verträglichkeit mit anderen Farbstoffen bestehen sehr verschiedene Anschauungen, die sich dadurch erklären, daß der schwankende Krystallwassergehalt die Eigenschaften mehr oder weniger beeinflußt. Kobaltgelb wird von Alkalilösung und verdünnten Säuren wenig angegriffen, von Schwefelwasserstoff nur langsam gefärbt, von Schwefelammon sofort zerstört.

Es dient als Ersatz für das echte Indischgelb (Bd. V, 149), mit dem es weder die Nuance noch eine maltechnische Eigenschaft gemein hat, in der Öl- und Aquarellmalerei und wird ferner zur Erzielung reinblauer Töne in der Glas- und Porzellanmalerei empfohlen. Für letzteren Zweck ist die Farbe besonders geeignet, weil sie frei von Nickel und Eisen ist.

5. ***Kobalt-Magnesiarosa,*** ein sehr haltbarer, schön rosenroter Farbstoff, wird erhalten, wenn man Magnesiumcarbonat und Kobaltnitrat zusammen glüht.

6. ***Kobaltviolett.*** Außer dem schon beschriebenen Chaux métallique sind noch 2 Kobaltfarben als Kobaltviolett im Verkehr. Als Kobaltviolett dunkel bezeichnet man eine von SALVÉTAT 1859 eingeführte Farbe, welche man gewinnt, wenn man eine Kobaltoxydulsalzlösung mit Natriumphosphat mischt und den rosafarbenen Niederschlag von Kobaltphosphat glüht, wobei er rotviolett bis violettblau wird (*Dinglers polytechn. Journ.* **151**, 393). Der Farbstoff ist halblasierend, vollkommen lichtecht, in Mischung mit anderen Mineralfarben (Zinkweiß) sehr beständig. Er wird als Ölfarbe benutzt und besonders für die Kattun- und Tapetendruckerei empfohlen.

Ein anderes Kobaltviolett ist $CoO \cdot ZnO \cdot P_2O_5$. Es scheint, daß diesem durch Zusatz von Aluminiumverbindungen eine violette Nuance gegeben wird. Auch ist die Anwesenheit von Phosphorsäure (s. die vorhergehende Farbe) festgestellt worden. Der Farbstoff ist sehr beständig, aber praktisch nicht so darstellbar, daß er allgemein zugänglich gemacht werden konnte.

7. ***Coelin, Coeruleum, Himmelsblau, Bleu céleste,*** ist zinnsaures Kobaltoxydul. Das technische Produkt besteht aus Kobaltoxydul (etwa 18 Tl.) mit wechselnden Mengen von Zinnoxyd (etwa 50 Tl.) und Calciumsulfat (etwa 32 Tl.). Es wird durch Glühen von Kobaltoxydulsulfat, Zinnsalz und Kreide erhalten. Es ist die einzige Kobaltfarbe, welche gut deckt, ohne kornig zu sein, und sich für die Ölmalerei eignet. Namentlich dient es zum Malen des Himmels. Es hat vor anderen Kobaltfarben noch den Vorzug, bei Lampenlicht nicht violettstichig zu erscheinen. Für keramische Zwecke kommt unter obigen Namen eine Verbindung von der Formel $CoO \cdot MgO \cdot SnO_2$ in den Handel.

8 ***Rinmanns Grün, grüner Zinnober, Kobaltgrün, Sächsischgrün,*** auch als ***Zinkgrün*** bezeichnet, wird auf sehr verschiedene Weise dargestellt. Die Produkte unterscheiden sich deshalb durch Zusammensetzung und Aussehen. Sie fallen umso heller aus, je höher ihr Zinkoxydgehalt ist. Man fällt z. B. eine Mischlösung von 1 Tl. Kobaltchlorür und 5 Tl. Zinkchlorid oder von 7 Tl. Kobaltsulfat und 16 Tl. Zinksulfat mit Pottasche oder Soda und glüht den erhaltenen Niederschlag nach dem Trocknen längere Zeit. Nach anderer Vorschrift löst man 1 Tl. Kobaltoxyd in der äquivalenten Menge Salzsäure, versetzt mit 10 Tl. Aluminiumsulfat und 50—100 Tl. Zinkoxyd, trocknet das Gemisch und glüht es aus. Ein Zusatz von Arsensäure oder Phosphorsäure soll die Lebhaftigkeit der Farbe sehr erhöhen. Auch durch Glühen eines Gemisches von 100 Tl. Zinkvitriol und 2,5 Tl. Kobaltnitrat entsteht ein besonders lebhaft gefärbtes Produkt. Für keramische Zwecke wird ein Kobaltgrün von der Formel $CoO \cdot ZnO$ hergestellt. Die Kobaltgrüne kommen in 3 Sorten, hell, mittel und dunkel, die sich auch durch die Nuance unterscheiden, in den Handel. Die mittlere Zusammensetzung ist 88% Zinkoxyd und 12% Kobaltoxydul. Man erkennt die Farben leicht, da sie sich in kochender Salzsäure mit roter Farbe lösen. Am Licht sind sie beständig. Mit Zinkgelb, gelbem Ultramarin und Zinkgrün vertragen sie sich nicht.

Gellertgrün ist eine Abart des Kobaltgrüns. Es wird aus metallischem Kobalt durch Rösten und Glühen mit 4—5 Tl. Salpeter und 8—10 Tl. Zinkoxyd gewonnen und gleich dem Kobaltgrün als Künstlerfarbe benutzt.

9. ***Türkisgrün*** ist ein stark bläulich gefärbtes Grün, das man durch Glühen eines Gemenges von 60 Tl. Tonerdehydrat, 30 Tl. Chromoxydhydrat und 30 Tl. Kobaltoxydulcarbonat gewinnt. Man kann auch die gemischten Lösungen von Aluminiumsulfat, Chromoxydsulfat und Kobaltoxydulsulfat mit Sodalösung fällen und den Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen anhaltend glühen. Der Farbstoff wird in der Porzellanmalerei verwendet, in der man einen ähnlichen Ton mit anderen Mitteln oder durch Mischen von blauen und gelben Farben nicht glaubt erzielen zu können. Mit dem viel feurigeren Guignetsgrün kann das Türkisgrün nicht konkurrieren.

Literatur: G. ZERR und R. RUBENCAMP, Handbuch der Farbenfabrikation. 3. Aufl. Berlin 1922. — *Lunge-Berl*, Bd IV 522, 560, 576, 581. — H. WAGNER, Die Körperfarben. Stuttgart 1928. — A. MUNKERT, Normalfarben. Stuttgart 1907. *W. Siegel (G. Cohn).*

Kobaltlegierungen. Als wesentlicher Bestandteil kommt Kobalt in ternären Legierungen mit Chrom und Wolfram vor; hierauf bauen sich die stellitartigen Legierungen auf (s. d.). Kobalt-Chrom-Legierungen aus 67—80% *Co* und 20—33% *Cr* zeichnen sich nach TAMMANN durch hohen Säurewiderstand und hohe Festigkeit, insbesondere bei erhöhter Temperatur, aus (*D. R. P.* 270 750). Auch durch Legieren von Kobalt mit Silicium sollen säurefeste Legierungen erzielbar sein (*D. R. P.* 387 398). Kleine Zusätze von Kobalt (2—10%) sollen Zinnbronze sehr beständig gegen Salpetersäure machen. Über Kobalt als Legierungsbestandteil in Stahl s. Eisen, Bd. IV, 137. *E. H. Schulz.*

Kobaltverbindungen. Kobalt ist in seinen Verbindungen 2- und 3wertig. Bei den einfachen Salzen stellen die 2wertigen die stabile Form dar, in den Doppelsalzen (Alaunen) und den Komplexverbindungen ist Kobalt vorwiegend 3wertig.

Die Verbindungen entstehen durch Auflösen des Metalls, Oxyduls, Oxydulhydrats oder Carbonats in Säuren oder durch Doppelzersetzung. Die Farbe der Salze hängt stark von dem Hydratationsgrade ab. Die unlöslichen Salze sind pfirsichblütenrot oder violett gefärbt, die löslichen wasserhaltig rosa bis karmoisinrot, wasserfrei lila oder blau.

Analytisches. Kobaltverbindungen färben die Borax- und Phosphorsalzperle blau, wenn nicht zuviel Kobalt genommen wird. Beim starken Erhitzen mit Tonerde erhält man Thénards Blau. Lösliche Kobaltsalze geben mit Oxalsäure, Kaliumcyanid und Ferrocyankalium Niederschläge der entsprechenden Salze, mit Schwefelammon schwarzes Kobaltsulfid. Besonders charakteristisch ist der gelbe, mit Kaliumnitrit enstehende Niederschlag von Kaliumkobaltnitrit (Unterschied von Nickel). Quantitativ bestimmt man Kobalt in seinen Verbindungen, inden man es aus seiner Lösung mit Alkalilauge und Wasserstoffsuperoxyd, Bromwasser oder Persulfat in Form von Oxyden fallt oder mit Ammoniumsulfid als Sulfid, mit α-Nitroso-β-naphtol als Kobaltiverbindung, mit Soda als basisches Carbonat. In allen diesen Fällen wird der Niederschlag erhitzt und im Wasserstoffstrom zu metallischem Kobalt reduziert. Ferner kann man das Metall auch elektrolytisch niederschlagen. Zu letzterem Zweck muß man der Lösung Ammoniumoxalat zusetzen und bei 60–70° mit 1 *Amp.* und 3—4 *V.* elektrolysieren. Auch colorimetrische Bestimmungsmethoden kommen in Betracht.

Verwendung. Die Kobaltverbindungen dienen vorzugsweise zur Fabrikation der Kobaltfarben (s. d.), als keramische Farben (Bd. V, 815), ferner in geringem Umfang in der Galvanotechnik (Bd. V, 476).

Kobaltacetat, $Co(C_2H_3O_2)_2 + 4\,H_2O$, s. Bd. IV, 675.

Kobaltarseniat, $Co_3(AsO_4)_2 + 8\,H_2O$, kommt als Kobaltblüte natürlich vor. Durch Fällung von löslichen Kobaltsalzen mit Kaliumarseniat erhält man es als roten Niederschlag, leicht löslich in Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak; s. auch Kobaltfarben, Chaux métallique (S. 581).

Kobaltcarbonat. Durch Fällung von Kobaltoxydulsalzlösungen mit Alkalicarbonaten erhält man basische, schwer auswaschbare Salze. Gießt man Kobaltnitratlösung in eine mit Kohlendioxyd gesättigte Lösung von Natriumbicarbonat, so krystallisiert $CoCO_3 + 6\,H_2O$ beim Abkühlen in kleinen roten Prismen aus.

Kobaltcarbonyle. Es existieren 2 Verbindungen. Das Tetracarbonyl, $Co(CO)_4$, bildet sich, wenn man Kohlenoxyd unter starkem Druck und bei erhöhter Temperatur über feinverteiltes Kobalt leitet. *Schmelzp.* 51°. An der Luft zersetzt es sich unter Bildung von basischem Kobaltcarbonat. Beim Erhitzen auf 60° entweicht $^1/_4$ des Kohlenoxyds, und es bildet sich das Tricarbonyl $Co(CO)_3$.

Neuerdings ist von der *I. G.* (*E. P.* 298 714, 307 112, *D. R. P.* 483 603, *E. P.* 284 087, 270 705) vorgeschlagen worden, auch Kobalt mittels der Carbonyle herzustellen. Man leitet Kohlenoxyd z. B. bei 200 *Atm.* und 150°–170° über das reduzierte Erz. Um Verstopfungen durch festes Carbonyl zu vermeiden, müssen die Gase vor der Druckentspannung gekühlt werden, jedoch nicht unter 50°. Die verunreinigenden Eisen- bzw. Nickelcarbonyle verflüchtigen sich bei der fraktionierten Destillation zuerst; das zurückbleibende Kobalttricarbonyl wird mit *CO* unter Druck wieder in Tetracarbonyl überführt und von festem Rückstand abdestilliert. Die thermische Zersetzung zur Gewinnung des Metalls erfolgt wie beim Eisen (s. Bd. IV, 325); auch kann man mit Wasserstoff reduzieren.

Kobaltchlorür, $CoCl_2 + 6\,H_2O$, bildet rote, luftbeständige Prismen, *D* 1,84, die bei 60° in ihrem Krystallwasser schmelzen und bei weiterem Erhitzen stufenweise entwässert werden. Die roten Krystalle von $CoCl_2 + 6\,H_2O$ werden schon bei sehr geringer Temperatursteigerung, z. B. auf 30–35°, blau, ein Farbenwechsel, zu dessen Erklärung zahlreiche Theorien aufgestellt sind. Auch die Lösungen in *konz.* Salzsäure und Schwefelsäure sind tiefblau. Man erhält das Salz durch Auflösen von Kobaltoxydul, -oxydulhydrat oder -carbonat in Salzsäure. Die in Wasser und Alkohol leicht lösliche Verbindung dient zur Herstellung sympathetischer Tinte, da die mit der Lösung geschriebenen unsichtbaren Schriftzüge beim Erwärmen mit blauer Farbe hervortreten.

Kobaltcyanür, $Co(CN)_2 + 3\,H_2O$, gelblicher bis fleischfarbener Niederschlag, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Cyankaliumlösung ($K_4Co[CN]_6$), wird bei 100° violett, bei 200° unter Wasserverlust blau. Darstellung durch Fällen von Kobaltoxydulsalzlösung mit Cyankaliumlösung.

Kobaltnitrat, $Co(NO_3)_2 + 6\,H_2O$. Rote monokline Tafeln oder Säulen, an feuchter Luft zerfließlich. *Schmelzp.* 56°; *D* 1,83. 100 *g* der bei 18° gesättigten Lösung enthalten 49,73 *g* wasserfreies Salz. Es wird auch von Alkohol leicht aufgenommen. Die Darstellung ist analog der des Chlorürs.

Kobaltnitrit-Kaliumnitrit, $K_3Co(NO_2)_6 + 3\,H_2O$, ein komplexes Salz des 3wertigen Kobalts, s. Kobaltgelb sowie oben unter „Analytisches".

Kobaltoxalat, $CoC_2O_4 + 2\,H_2O$, rosenrotes Pulver, in Wasser fast unlöslich, in Ammoniak ziemlich leicht löslich; entzündet sich bei hoher Temperatur. Bei Ausschluß von Luft erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von Kobaltmetall. Die Verbindung wird durch Fällung einer Kobaltsalzlösung mit Oxalsäure oder Kaliumoxalat erhalten.

Kobaltoxyde. *a)* Kobaltoxydul, *CoO*, ist ein hellgraugrünes bis braunes Pulver, das unter Umstanden auch in quadratischen Tafeln erhalten werden kann. *D* 5,68 bzw. 6,7, wenn aus dem Sulfat durch Erhitzen erhalten. Unmagnetisch. An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, geht es beim Erhitzen zunächst in Co_2O_3, dann in Co_3O_4 über. Von Wasserstoff oder Kohle wird es zu Metall reduziert. In verdünnter Salz- oder Salpetersäure löst es sich zu dem betreffenden Salz. Es bildet sich beim Glühen des Metalls im Wasserdampfstrom, beim Glühen des

Carbonats oder Hydroxyds unter Luftabschluß, bei heftigem Glühen von Co_3O_4 im Kohlendioxydstrom. Das zugehörige Kobalthydroxydul $Co(OH)_2$ ist ein dunkelrosenrotes Pulver, in Säuren leicht löslich. Es entsteht durch Fällen von Kobaltsalzlösung mit kochender Alkalilauge. — *b)* Kobaltoxyd, Kobaltsesquioxyd, Co_2O_3, ist ein braunes bis braunschwarzes Pulver, *D* 5,18, das im Wasserstoffstrom bei 125° in Co_3O_4, bei 190—200° in *CoO*, bei 250° in *Co* übergeht. Man erhält es durch Erhitzen von entwässertem Kobaltnitrat auf 180° oder durch Erhitzen von Kobaltchlorür mit Natriumcarbonat. Das entsprechende Kobalthydroxyd $Co(OH)_3$ ist ein braunschwarzes Pulver, das sich in warmer Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung, in Salzsäure unter Chlorentwicklung löst und aus Kobalthydroxydul durch Oxydationsmittel (Brom und Natronlauge) gebildet wird. In der Technik dient die Fällung von $Co(OH)_3$ mit einer Lösung von Natriumhypochlorit bzw. von Chlorkalk zur Trennung des Kobalts vom Nickel. — *c)* Kobaltoxyduloxyd, Co_3O_4, schwarzes Pulver oder grauschwarze, mikroskopische Oktaeder, unlöslich in Säuren, auch Königswasser, außer in Schwefelsäure, *D* 5,833—6,296, nicht magnetisch, entsteht bei kräftigem Glühen von Kobaltnitrat oder in mäßiger Rotglut aus Kobalthydroxydul, Kobaltcarbonat oder -oxalat. Über die Verwendung der Oxyde als keramische Farbe s. Bd. IV, 822 ff., daselbst auch die handelsübliche Bezeichnung der Kobaltoxyde.

Kobaltsulfat, $CoSO_4 + 7\,H_2O$, natürlich als Bieberit oder Kobaltvitriol vorkommend, bildet karmoisinrote, monokline, luftbeständige Krystalle vom *Schmelzp.* 96—98°, *D* 1,924. 100 Tl. Wasser lösen 4 Tl., bei 70° 65 Tl. des Salzes (KOPPEL, *Ztschr. physikal. Chem.* 52, 395 [1905]). Unlöslich in Alkohol. Man stellt es aus Kobalt oder Kobaltoxydul durch Lösen in Schwefelsäure dar.

Kobaltsulfid, *CoS*, natürlich als Seyepoorit vorkommend, ist eine gelblich-graue, krystallinische Masse, aus den Komponenten durch Zusammenschmelzen erhalten, oder ein schwarzes Pulver, durch Fällung eines Kobaltsalzes mit Schwefelammon dargestellt. Auch andere Sulfide, wie *CoS*, CoS_2, Co_2S_3 u. s. w., und auch Oxysulfide existieren.

Kobalttrockner. Eine Reihe von Kobaltverbindungen, insbesondere harzsaures, leinölsaures, holzölsaures, naphthensaures Kobalt, haben Bedeutung als Trockenbeschleuniger. Über Herstellung, Anwendung dieser Verbindungen s. unter „Sikkative".

Weitere Kobaltverbindungen s. unter „Kobaltfarben" S. 580, und unter „Farben, keramische", Bd. IV, vor allem S. 822, 833, 836, 837. *W. Siegel (G. Cohn).*

Kochsalz s. Natriumverbindungen.

Kodein s. Opiumalkaloide.

Kognak s. Trinkbranntwein.

Kohlen sind kohlenstoffreiche, sauerstoff- und wasserstoffarme Verbindungen festen Aggregatzustandes, die durch natürliche (Inkohlung) oder künstliche Zersetzung (Verkohlung, Schwelen, Verkoken) organischer Substanz entstanden sind. Vgl. Braunkohle, Bd. II, 569; Brennstoffe, Bd. II, 628; Steinkohle; elektrische Kohlen, Bd. IV, 372; Holzkohle, Bd. VI, 173 ff.; Knochenkohle, Bd. VI, 624; Blutkohle, Fleischkohle, Tierkohle, Lederkohle, Bd. VI, 626.

Kohlendioxyd s. Kohlensäure, Bd. VI, 588.

Kohlenhydrate haben ihren Namen, weil sie der empirischen Zusammensetzung nach als Verbindungen von Kohlenstoff und Wasser ($xC + yH_2O$) aufgefaßt werden können. Die Bezeichnung hat sich erhalten, trotzdem sie keineswegs mehr auf alle Mitglieder der Familie paßt. Da zu den Kohlenhydraten die Zucker- und Gummiarten, die Cellulose, die Dextrine gehören, so erhellt ihre Wichtigkeit für den Haushalt der Natur und des Menschen.

Wir unterscheiden einfache Zuckerarten oder Monosaccharide von den Polysacchariden, welche durch hydrolytische Spaltung in erstere übergeführt werden können. Zur ersten Gruppe gehören die Pentosen Arabinose und Xylose sowie die Hexosen Glucose (Traubenzucker, Dextrose, Stärkezucker, s. d.), Lävulose (Fructose, Fruchtzucker, Bd. V, 432), Galaktose und Mannose. Invertzucker (s. Zucker) ist ein Gemisch von Glucose und Lävulose. Zur zweiten Gruppe zählt man eine Anzahl Disaccharide, wie Saccharose (Rohrzucker, Rübenzucker; s. Zucker), Lactose (Milchzucker; s. d.), Maltose (Malzzucker), das Trisaccharid Raffinose und die hochmolekularen amorphen Polysaccharide Stärke (s. d.), Gummiarten (Bd. VI, 91), Cellulose (Bd. III, 144); s. auch Dextrin, Bd. III, 627. Glucoside (Bd. V, 784) sind als Derivate der Zuckerarten aufzufassen. *G. Cohn.*

Kohlenoxychlorid s. Bd. III, 351.

Kohlenoxyd, *CO*, ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches angezündet mit charakteristischer blauer Flamme zu Kohlendioxyd verbrennt, die Verbrennung anderer Körper aber nicht unterhält.

Geschichtliches. Entdeckt wurde Kohlenoxyd von LASONNE 1776 beim Glühen von Kohle mit Zinkoxyd und von PRIESTLEY 1796 beim Gluhen von Kohle mit Hammerschlag, aber als Kohlenwasserstoff aufgefaßt. CLEMENT und DESORMES ermittelten 1801 seine wahre Zusammensetzung. L. CAILLETET gelang 1877 seine Verflussigung (*Compt. rend. Acad Sciences* 85, 1213, 1217). In festem Zustande wurde es erhalten von S v. WROBLEWSKY 1885. Die Umsetzung des Kohlenoxyds mit Alkalien zu Alkaliformiaten wurde von M. BERTHELOT 1855 beobachtet (*Compt rend. Acad Sciences* **41**, 955; *Ann. Chim* [3] **46**, 479 [1856]; **61**, 463 [1861]). Das Nickelkohlenoxyd $Ni(CO)_4$ wurde von L. MOND und C. LANGER (*Chem. Trade Journ.* **6**, 412, *Chem. Ztrlbl.* **1890, II**, 331) entdeckt

Vorkommen. Kohlenoxyd findet sich eingeschlossen in Kohlen und Koks, im Meteoreisen. Es ist in vulkanischen Gasen enthalten. Es entsteht bei zahlreichen technischen Prozessen (Hochofen). Es ist ein wesentlicher Bestandteil des Generator- und Wassergases. Normales Leuchtgas enthält etwa 10% Kohlenoxyd.

Eigenschaften. Physikalisches Verhalten. D_{760}^{0} 0,9673 (Luft = 1). 1 *l* Kohlenoxyd wiegt bei 0° und 760 *mm* 1,2504 *g*. 1 *kg* Gas entspricht 800 *l* von 0° und 760 *mm*. 100 *g* Wasser lösen unter Atmosphärendruck bei:

0°	10°	20°	40°	60°	80°	100°	
3,537	2,816	2,319	1,775	1,488	1,430	1,410	*cm*³ *CO*
3,9	3,5	2,8	2,1	1,5	1,0	1,0	*mg CO*

1 *Vol.* Alkohol löst bei 0—25° 0,20443 *Vol. CO.* Der wahrscheinlichste Wert für die kritische Temperatur ist −138,7°, für den kritischen Druck 34,6 *Atm.* (J. F. PICKERING, *Journ. physical Chem.* 28, 97 [1904]). Kohlenoxyd verflüssigt sich:

bei	25,7	20,4	14,8	4,6	1	*Atm.*
und	−145,3°	−150°	−155,7°	−172,6°	−190°	

(K. OLSZEWSKY, *Compt. rend. Acad. Sciences* **99**, 706 [1884]). Das flüssige Kohlenoxyd ist farblos, durchsichtig, schnell verdampfend. *Schmelzp.* −212,6°; Kp_{760} −191°; Kp_{40} −201,6°; D^{-205} 0,8558; D^{-184}_{4} 0,7676. Festes Kohlenoxyd, durch Verdunsten des flüssigen im Vakuum erhalten, ist eine schneeige oder durchscheinende Masse (S. v. WROBLEWSKI, *Monatsh. Chem.* **6**, 245 [1885]). Es geht bei −213° in eine andere Modifikation über (A. EUCKEN, Ber. Phys. Ges. **18**, 4 [1916]). 1 *Vol.* Holzkohle absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur 21 *Vol.* Kohlenoxyd, bei −185° 190 *Vol.* (J. DEWAR, *Compt. rend. Acad. Sciences* **139**, 261 [1904]). Platinmohr und Palladium kondensieren es auf ihrer Oberfläche (E. HARBECK und G. LANGE, *Ztschr. anorgan. Chem.* **16**, 60 [1898]). Eisen absorbiert bei dunkler Rotglut 4,15 *Vol.* Gas, welches durch Glühen im Vakuum wieder entfernt werden kann. Das Gas diffundiert in geringer Menge durch Schmiedeeisen, noch leichter durch Gußeisen bei Rotglut, ferner durch Glas bei 625—650° (M. BERTHELOT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **140**, 1286 [1905]).

Chemisches Verhalten. Kohlenoxyd zersetzt sich beim Erhitzen nach $2\,CO \rightleftarrows C + CO_2$. Die Angaben darüber, bei welcher Temperatur die Zersetzung beginnt, schwanken in weiten Grenzen, z. B. zwischen 450° und 1690°. Durch katalytische Wirkung von Eisen oder Eisenoxyden wird diese Zersetzung begünstigt (S. HILPERT und T. DIECKMANN, *B.* **48**, 1281 [1915]). Mit Palladium auf aktiver Kieselsäure als Katalysator tritt sie schon bei 35° ein (G. FESTER, G. BRUDE, *B.* **56**, 2245 [1923]). Von Einfluß scheint dabei die Gegenwart von Feuchtigkeit zu sein. Kohlenoxyd reduziert viele Metalloxyde zu Metallen oder niedrigeren Oxydationsstufen. Eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure absorbiert schnell und unter schwacher Temperaturerhöhung Kohlenoxyd, mit ihm die leicht zersetzliche, aber isolierbare Verbindung $CuCl \cdot CO + 2\,H_2O$ bildend (W. MANCHOT und J. N. FRIEND, *A.* **359**, 100 [1908]). Diese Reaktion ist in salzsaurer Lösung niemals vollständig, da sich ein Gleichgewicht einstellt. In ammoniakalischer Kupferchlorürlösung kann aber die Absorption des Gases praktisch quantitativ gestaltet werden. Wie mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd, so vereinigt sich Kohlenoxyd mit Schwefel zu Kohlenoxysulfid *COS.* Es addiert im Sonnenlicht leicht Chlor, indem Phosgen, $COCl_2$, entsteht, eine Reaktion, die auch im Dunkeln bei Anwesenseit von Tierkohle glatt

verläuft (s. Bd. III, 351). Mit Wasserstoff über fein verteiltes Nickel bei 250° geleitet, liefert Kohlenoxyd quantitativ Methan (P. SABATIER und J. B. SENDERENS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **134**, 514 [1902]). Neuere Untersuchungen, die unter Kohleveredlung, Bd. VI, 643, bzw. Methanol angeführt sind, ergaben, daß nicht nur die Reaktionstemperatur, sondern auch die Art des Katalysators und der Druck bestimmend für die Reaktionsprodukte sind. Vgl. auch MITTASCH, *B.* **59**, 18, 29ff. [1926]. Von großer technischer Bedeutung ist die Umsetzung von CO mit Wasserdampf, $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ (*D. R. P.* 292 615 [*BASF*]), zur Herstellung von Wasserstoff, s. auch Bd. I, 377, 381. Über die Oxydation von Kohlenoxyd mittels Hopcalits s. Katalyse, Bd. VI, 436. Methan entsteht auch mit Calciumhydrid bei 400—600° (M. MAYER und V. ALTMAYER, *B.* **41**, 3074 [1908]). Mit Calciumcarbid setzt sich Kohlenoxyd zu Graphit um: $CaC_2 + 3\,CO = CaCO_3 + 4\,C$, mit Calciumhydroxyd unter bestimmten Bedingungen zu Calciumcarbonat und Wasserstoff. Eine katalytische Umsetzung benutzt man auch, um Kohlenoxyd aus den Auspuffgasen der Automobile zu entfernen (*Ztschr. angew. Chem.* **43**, 220 [1930]). Mit Kalium vereinigt sich Kohlenoxyd bei niedriger Temperatur zu sog. Kohlenoxydkalium, d. i. Hexaoxybenzolkalium, $C_6O_6K_6$ (J. LIEBIG, *Poggendorf Ann.* **30**, 90 [1834]; R. NIETZKI und TH. BENCKISER, *B.* **18**, 1833 [1885]). Über die Bildung von Metallcarbonylen s. unter „Verwendung". Mit Ammoniak setzt sich Kohlenoxyd bei Gegenwart von Platin und anderen Katalysatoren zu Ammoniumcyanid um (vgl. Bd. I, 472 ff.), während die Komponenten, bei 50—80° über poröse Körper geleitet, Ammoniumformiat (Bd. V, 426) erzeugen. Wichtiger ist die glatte Vereinigung des Kohlenoxyds mit Ätzalkalien zu Alkaliformiaten geworden (M. BERTHELOT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **41**, 955 [1855]; *Ann. Chim.* [3] **46**, 479 [1856]; **61**, 463 [1861]), welche großtechnisch ausgeführt wird (Bd. I, 330; V, 426). Mit Natriummethylat entsteht analog bei 160° Natriumacetat, mit Natriumäthylat Natriumpropionat (A. GEUTHER und O. FRÖLICH, *A.* **202**, 290, 294 [1886]).

Physiologisches Verhalten. Kohlenoxyd wird durch die Haut absorbiert. Eingeatmet wirkt es äußerst giftig. Schon bei einem Kohlenoxydgehalt von weniger als 0,1% der Luft können Vergiftungen eintreten. Die Grenze der Giftigkeit liegt bei 0,03—0,05%. Luft mit 1% Kohlenoxyd wirkt rasch tödlich. Die Giftwirkung beruht darauf, daß Kohlenoxyd je nach dem Verhältnis seines Partialdruckes zu dem Sauerstoffpartialdruck den Sauerstoff aus dem Oxyhämoglobin im Blute unter Bildung von Kohlenoxydhämoglobin verdrängt und so den Transport des Sauerstoffs von den Lungencapillaren zu Geweben niedrigeren Sauerstoffpartialdrucks unmöglich macht (O. WARBURG, *Naturwiss.* **16**, 345 [1928]). Einen Warnungsapparat gegen Kohlenoxydvergiftung hat RACINE (*Bull. Soc. chim. France* [3] **1**, 555 [1889]) angegeben. Dieser wie andere Apparate zeigen jedoch erst weit oberhalb der Grenze der toxischen Wirkung an. Als Gegenmittel sind Einatmung von Sauerstoff oder von Sauerstoff mit 5% Kohlensäure und künstliche Atmung zu empfehlen, ferner kalte Begießung des Kopfes, Klystiere mit Eiswasser, Frottieren, auf ärztlichen Rat: Kaffee, Campheröl, Natriumbenzoat.

Um CO-haltige gewerbliche Gase riechbar zu machen, ist vorgeschlagen worden, sie über genügend flüchtige, stark riechende feste Verbindungen, wie Naphthalin, p-Dichlorbenzol, streichen zu lassen (*D. R. P.* 418 992 [1923]; *BASF*).

Zur Entfernung von Kohlenoxyd aus Atmungsluft soll man sich in Atemgeräten des Kaliumpermanganats bedienen (*D. R. P.* 332 731 [1917], HANSEATISCHE APPARATEBAU-GESELLSCHAFT VORM. L. VON BREMEN & CO. G. M. B. H., H. ARNOLD) oder eines Gemisches von Jodsäure, Jodsäureanhydrid, Überjodsäure und *konz.* H_2SO_4 (*D R. P.* 348 694 [1920], H. GUILLEMARD). Bei der Verwendung von als Katalysator dienenden Metalloxyden muß die Atmungsluft abwechselnd durch mehrere Schichten von Katalysatormasse und Trocknungsmittel hindurchgeführt werden (*D. R. P.* 391 630 [1922] CHEMISCHE WERKE VORM. AUERGESELLSCHAFT M. B. H.). Sehr wirksam soll Hopcalit sein (vgl. Katalyse, Bd. VI, 436) und Schutzmasken.

Literatur: Merkblatt über Entstehung, Verhütung und Behandlung von Kohlenoxydvergiftungen im täglichen Leben. Bearbeitet vom Reichsgesundheitsamt. Ausgabe 1928. J. Springer, Berlin 1927. — W. HEUBNER, Dr. FORSTMANN, Die gewerbliche Kohlenoxydvergiftung und ihre Verhütung. Verlag Chemie G. m. b. H. — S. H. KATZ (*Ind. engin. Chem.* **17**, 55 [1925]), Sammelbericht über Vergiftungsgefahr in verschiedenen Industrien, Nachweis, Vorbeugung und Rettungsmittel.

Bildungsweisen. Kohlenoxyd bildet sich durch Verbrennung von Kohle bei ungenügendem Luftzutritt. Beim Erhitzen von Mischungen von Kohle und den Carbonaten oder Sulfaten der Alkalien oder Erdalkalien, z. B. $Na_2SO_4 + 4\,C = Na_2S + 4\,CO$. Alle Metalloxyde, welche ihren Sauerstoff nur bei stärkerem Erhitzen an Kohle abgeben (ZnO, Fe_2O_3, MnO), liefern hierbei Kohlenoxyd, ev. ein Gemisch mit Kohlendioxyd. Durch Überleiten von Wasserdampf über Kohle bei Rotglut entstehen Wasserstoff und Kohlenoxyd, letzteres zum großen Teil indirekt durch Reduktion primär gebildeten Kohlendioxyds ($CO_2 + C = 2\,CO$), während sich gleichzeitig ein geringer Teil des Kohlen-

oxyds mit Wasser zu Kohlendioxyd und Wasserstoff umsetzt. Quantitativ reagiert Chlor mit überschüssigem Wasserdampf und Koks oder grob gepulverter Holzkohle bei schwacher Rotglut zu Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff: $2\,Cl + H_2O + C = 2\,HCl + CO$ (R. LORENZ, *Ztschr. anorgan. Chem.* **10**, 74 [1895]) CO_2 wird durch Zinkstaub zu CO reduziert. Viele einfache organische Verbindungen geben bei der Destillation mit Zinkstaub Kohlenoxyd, so z. B. Methylalkohol bei etwa 300—350°: $CH_4O = CO + 2\,H_2$. Ameisensäure zerfällt bei etwa 200—250°, besser bei Behandlung mit *konz.* Schwefelsäure in CO und Wasser: $CH_2O_2 = CO + H_2O$. Auch Blausäure liefert bei ihrer Freimachung aus Cyankalium oder Ferrocyankalium mit Schwefelsäure Kohlenoxyd, wobei intermediär Formamid entsteht, das sich zu Kohlenoxyd und Ammoniak zersetzt. Schließlich zerfällt Oxalsäure beim Erhitzen mit *konz.* Schwefelsäure glatt in Kohlenoxyd und Kohlendioxyd: $C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O$. Erhitzt man sie mit Glycerin, so entsteht reichlich Kohlenoxyd aus primär gebildeter Ameisensäure (A. BISTRZYCKI und B. v. SIEMIRALZKI, *B.* **39**, 51 [1906]). Im vorstehenden ist nur ein Auszug aus der überaus großen Zahl der Bildungsweisen gegeben.

Darstellung. Von den angegebenen Bildungsweisen eignen sich einige zur Darstellung von Kohlenoxyd in kleinem Maßstabe.

1. Zu *konz.* auf 100° erwärmter Schwefelsäure läßt man 98%ige technische Ameisensäure tropfen, zuletzt unter gelindem Erwärmen. Ein Waschen des Gases ist nicht notwendig (E. RUPP, *Chem.-Ztg.* **32**, 983 [1908]). Eine Einrichtung für die Darstellung nach diesem Verfahren wird beschrieben von R. S. HUTTON und J. E. PETAVAL (*Journ. Soc. chem. Ind.* **23**, 87 [1904]) und F. W. BURSTALL und S. J. ELLIS (*Journ. Soz. chem. Ind.* **46**, 35 T [1927]).

2. Man gießt bei gewöhnlicher Temperatur *konz.* Schwefelsäure auf Kaliumcyanid. Ausbeute fast quantitativ. Das Gas ist fast rein, nur wenig Cyanwasserstoff enthaltend (J. WADE und L. C. PANTING, *Journ. chem. Soc. London* **73**, 255 [1898]).

3. Man erhitzt fein gepulvertes Ferrocyankalium mit dem 8—10fachen Volumen *konz.* Schwefelsäure, $K_4Fe(CN)_6 + 6\,H_2O + 6\,H_2SO_4 = 6\,CO + 2\,K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4$ (RAYLEYGH, *Proceed. Chem. Soc.* **62**, 204 [1897]). Daneben kann es auch, besonders wenn die H_2SO_4 verdünnt wird, zur Entwicklung von HCN kommen. Der Prozeß läßt sich nicht so leicht regulieren wie der unter 1 beschriebene.

Andere Verfahren, so Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin, Zersetzung von Chloroform mit Alkalilauge, Reduktion von Kohlendioxyd mit hocherhitztem Zinkstaub, haben mehr oder weniger große Mängel, so daß sie nicht mehr im Gebrauch sind.

Technisch kann man reines Kohlenoxyd gewinnen, indem man Kohlenoxyd enthaltende Feuergase unter Druck in eine Kupferchlorür-Salzsäurelösung leitet. Diese absorbiert im wesentlichen nur Kohlenoxyd und gibt es bei Druckverminderung wieder ab (A. K. HUNTINGTON, *E. P.* 15310 [1884]; s. auch HUNTINGTON, *D. R. P.* 35229; A. FRITSCHI, *D. R. P.* 36710).

Als Absorptionsmittel benutzt man nach A. A. L. J. DAMIENS (*D. R. P.* 422 621 und 425 418 [1924]) eine Aufschlämmung von Kupferoxydulverbindungen in Schwefelsäure von 66° *Bé*, die beim Erwärmen oder Verdünnen mit Wasser CO wieder abgibt. Man kann auch eine verdünntere Säure zum Aufschlämmen nehmen, absorbiert aber dann zweckmäßig bei höherer Temperatur und höherem Druck. Eine Anordnung für die Benutzung einer Kupferammoniaklösung zur Absorption beschreibt J. G. DELY (*D. R. P.* 423 543 [1924]).

Oder man leitet Kohlendioxyd über erhitzte Kohlen (G. W. HART, *Journ. Soc. chem. Ind.* **9**, 486; *Chem. Ztrlbl.* **1890**, II, 501), die sich zweckmäßig in senkrechten Retorten befinden und von außen (M. CAHEN, *D. R. P.* 34885) oder elektrisch (W. ENGELS, *D. R. P.* 121 221) erhitzt werden. Einen geeigneten, dem gleichen Zweck dienenden Ofenraum hat die SOC. AN. MÉTALLURGIQUE, PROCÉDÉS DE LAVAL (*D. R. P.* 192 888) konstruiert (vgl. A. R. S. HULTON und J. E. PETAVAL, *Journ. Soc. chem. Ind.* **23**, 87 [1904]). Über die technische Herstellung aus Sauerstoff und Koks s. Bd. **I**, 338.

Die Verarbeitung natürlicher Kohlensäure auf diesem Wege betrifft das Verfahren von RHENANIA VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN A.-G., K. THELEN und J. LOOSER (*D. R. P.* 357 614 [1920]). Man leitet ein Gemisch von Kohlensäure und Sauerstoff über glühenden Koks (O. LOISEAU, *D. R. P.* 230 117 [1918]) Man leitet Sauerstoff in flüssiges Eisen; das dadurch gebildete Eisenoxydul reagiert mit einem in das Bad eintauchenden Koksblock unter Bildung von CO. Man kann außerdem auch CO_2 in das Bad einleiten, das unter Entwicklung von CO und Bildung von Eisenoxydul zersetzt wird (ADAM-VERFAHREN G. M. B. H., *D. R. P.* 413 680, 413 776 [1923]). Die Reduktion der Kohlensäure mit glühendem Koks erfolgt unter Benutzung eines Generators in zwei Stufen (H. HILLEBRAND, *D. R. P.* 423 945 [1924]).

Im Gemisch mit Schwefelverbindungen erhält man Kohlenoxyd, wenn man CO_2 zusammen mit Schwefel oder Sulfiden nach *D. R. P.* 386 513 (NORSK HYDRO KVAELSTOF A. S.), im elektrischen Lichtbogen erhitzt.

Ein an Kohlenoxyd reiches Gasgemisch ist das Wassergas, welches zu etwa 40% aus Kohlenoxyd, 50% Wasserstoff, 5% Kohlendioxyd und 2—3% Stickstoff besteht. Generatorgas (s. Kraftgas) enthält etwa 30% Kohlenoxyd und etwa 70% Stickstoff. Mischgas (DOWSON-Gas) ist ein Gemisch von etwa 2 *Vol.* Generatorgas

und 1 *Vol.* Wassergas. Es entspricht etwa der Zusammensetzung 15 *Vol.* Wasserstoff, 30 *Vol.* Kohlenoxyd, 5 *Vol.* Kohlendioxyd, 50 *Vol.* Stickstoff. Aus diesen Gasgemischen wie auch aus Kokereigas wird zum Zwecke der Gewinnung von reinem Wasserstoff das Kohlenoxyd nach verschiedenen Verfahren durch Verflüssigung ausgeschieden (s. unter Ammoniak, Herstellung von Wasserstoff, Bd. **I**, S. 377 ff.).

Nach einem Verfahren der COMMERCIAL SOLVENTS CORP., übertragen von W. C. ARSEM (*A. P.* 1 740 139 [1929]), soll man Kohlensäure und Wasserstoff, die bei der Herstellung von Butylalkohol auf dem Wege der Vergärung entstehen (Bd. **II**, 710), auf 1000—1200° in Gegenwart von *Fe*, *Ni* oder *Co* bzw. deren Oxyden oder Carbonaten erhitzen, wobei Kohlenoxyd und Wasser entstehen.

Analytisches. Die Anwesenheit von Kohlenoxyd in Gasgemischen erkennt man beim Durchschütteln einer in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung abgefangenen Gasprobe mit verdünnter Palladiumchlorürlösung. Es gibt mit dieser einen schwarzen Niederschlag oder eine Trübung: $CO + PdCl_2 + H_2O = CO_2 + 2\,HCl + Pd$. Auch die blaue Verbrennungsflamme, Phosgenbildung, ammoniakalische Silberlösung u. s. w. dienen zum Nachweis. Ferner kann man hierzu die Reaktion des Kohlenoxyds mit Blut benutzen (G. C. WOLFF, *Dinglers polytechn. Journ.* **237**, 456 [1880]; L. DE SAINT-MARTIN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **126**, 1036 [1898] und viele andere). Dieser Nachweis ist der einzig zuverlässige für minimale, an der Grenze der toxischen Wirkung liegende *CO*-Mengen. Eine Vergiftung mit Kohlenoxyd läßt sich durch die spektroskopische Untersuchung des Blutes mit Leichtigkeit nachweisen. Das Kohlenoxydblut zeigt 2 scharf begrenzte Absorptionsbänder, annähernd zwischen den Linien *D* und *E*, fast an gleicher Stelle wie die des Oxyhämoglobins. Durch Reduktionsmittel wie Schwefelammon werden diese Streifen nicht verändert, während die des arteriellen Blutes zu einem breiteren, zwischen beiden Bändern gelegenen Streifen zusammenfließen.

Literatur: Kritische Übersicht über die verschiedenen Methoden des Nachweises E. SMOLCZYK (Die Gasmaske **1**, 9 [1929]; R. T. SAYERS (*Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **19**, 179 [1924]; *Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 490).

Zur quantitativen Bestimmung des Kohlenoxyds in Gasgemischen benutzt man die Verpuffung mit Sauerstoff im Eudiometer, indem man die auftretende Contraction feststellt und weiter das gebildete Kohlendioxyd absorbieren läßt. Im Wasser-, Generator-, Hochofen-, Koksofengas findet man den Kohlenoxydgehalt durch Absorption des Gases mit ammoniakalischer oder salzsaurer Kupferchlorürlösung, nachdem man vorher Kohlenwasserstoffdämpfe durch Alkohol, Kohlendioxyd durch Ätznatron, schwere Kohlenwasserstoffe durch rauchende Schwefelsäure und Sauerstoff durch Phosphor sukzessive entfernt hat. Den Rest der dann noch verbleibenden Gase (CH_4, *H* und *N*) bestimmt man durch Verbrennungsanalyse. Zur Bestimmung von Spuren Kohlenoxyds wird Überleiten über Jodsäureanhydrid bei 70° und Auffangen des gebildeten Kohlendioxyds in Barytwasser empfohlen (A. GAUTIER und CLAUSMANN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **142**, 485 [1906]; s. auch K. A. HOFMANN, *B.* **51**, 1334 [1918]). Kritische Untersuchung über diese und andere Bestimmungsmethoden s. P. SCHLAPFER, E. HOFMANN, Monats-Bull. Schwz. Ver. Gas- und Wasserfachmänner 7, 293, 349 [1927]; *Chem. Ztrlbl.* **1929**, 3013.

Verwendung. Verwendung findet Kohlenoxyd als Bestandteil des Generator-, Wasser- und Mischgases zum Heizen (s. Kraftgas, Bd. **VI**, 786). Seine Umsetzung mit Wasser zu Wasserstoff und Kohlendioxyd wird durch katalytische Wirkung von Metallen oder Oxyden der Eisengruppe schon bei niedriger Temperatur herbeigeführt und zur Gewinnung von Wasserstoff ausgenutzt (s. Bd. **I**, 377). Das Kohlenoxyd des Generatorgases dient nach seiner Reinigung zur Fabrikation von Ameisensäure (Bd. **I**, 330). Aus Kohlenoxyd und Wasserstoff werden Methanol und Benzin bzw. benzinartige Gemische hergestellt (s. Methanol und Kohleveredlung, Bd. **VI**, 656). Über die Herstellung von Ruß aus *CO* s. Kohlenstoff, Bd. **VI**, 605, sowie *Chem. Ind.* **1929**, 797.

Mit Eisen, Nickel und Kobalt bildet Kohlenoxyd beim Überleiten unter verschiedenen Bedingungen der Temperatur und des Drucks eine Reihe von Carbonylverbindungen, von denen einige technisch bedeutsam sind. So dient Nickeltetracarbonyl, $Ni(CO)_4$, zur Herstellung von reinem Nickel (s. Nickel). Für die Herstellung des Kobalts ist $Co(CO)_4$ vorgeschlagen worden (s. unter Kobaltverbindungen, Bd. **VI**, 582). Das Eisenpentacarbonyl, $Fe(CO)_5$, hat, außer für die Herstellung von reinem Eisen und fein verteiltem Eisenoxyd auch als Antiklopfmittel Bedeutung (s. unter Eisenverbindungen, Bd. **IV**, 325). *W. Siegel (G. Cohn).*

Kohlensäure ist der allgemein gebräuchliche Name für die der chemischen Formel CO_2 entsprechende Verbindung, das Kohlensäureanhydrid oder Kohlendioxyd, während die eigentliche „Kohlensäure“ H_2CO_3 nicht als solche, sondern nur in ihren Salzen, den Carbonaten, bekannt und auf der Erde sehr verbreitet ist.

Das Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas von schwach säuerlich-stechendem Geruch und Geschmack. Es ist erheblich schwerer als Luft und hat bei 0° unter 760 *mm* Druck eine Dichte von 1,524. 1 *l* des Gases wiegt 1,965 *g*; es läßt sich daher ähnlich wie eine Flüssigkeit aus einem Gefäß in ein anderes ausgießen. Das hohe Gewicht des Gases ist auch der Grund dafür, daß es sich in geschlossenen Räumen am Boden ansammelt und nur äußerst langsam in die überstehenden Luftschichten diffundiert. Deshalb ist auch beim Betreten von solchen Räumen, in denen Kohlensäure in größeren Konzentrationen vorhanden sein kann, wie z. B. von Gärkellern, Brunnenschächten u.s.w., äußerste Vorsicht erforderlich (s. Gifte, gewerbliche, Bd. V, 727). 1 *Vol.* Wasser löst bei 15° und 760 *mm* Druck etwa 1 *Vol.* CO_2; die Löslichkeit nimmt mit steigendem Druck ungefähr proportional zu, mit steigender Temperatur stark ab. Das Gas läßt sich unter Atmosphärendruck bei Abkühlung auf − 87°, unter einem Druck von 36 *Atm.* jedoch schon bei 0° verflüssigen. Dieses flüssige Kohlendioxyd ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom *spez. Gew.* 0,813 bei 15°; die Tension beträgt bei dieser Temperatur 52,2 *Atm.* Kp_{760} −78,2°. Kritische Temperatur +31,1°, kritischer Druck 73,0 *Atm.* 1 *kg* verflüssigtes CO_2 entspricht 509 *l* gasförmigem CO_2 bei 0° und 760 *mm* Druck bzw. 1 *l* verflüssigtes $CO_2 = 462$ *l* Gas. Flüssiges Kohlendioxyd ist unter Atmosphärendruck nicht als solches beständig; durch die bei der Vergasung entstehende Verdunstungskälte erstarrt der nicht vergaste Rest zu einer schneeartigen Masse, dem festen Kohlendioxyd. Letzteres schmilzt unter einem Druck von 4,3 *Atm.* bei −56,6° (Tripelpunkt). Durch Verdunstung von festem Kohlendioxyd können leicht Temperaturen bis −78°, durch Vermischen mit Äther oder Aceton und Verdunsten im Vakuum solche bis −110° erhalten werden. Die physikalischen Eigenschaften sowohl des gasförmigen als auch des verflüssigten Kohlendioxyds weichen teils von dem GAY-LUSSAC-MARIOTTEschen Gesetz, teils von den Eigenschaften der übrigen verflüssigten Gase erheblich ab (vgl. hierfür Bd. V, 526 bis 528, Gase, verdichtete und verflüssigte, Tabelle II, IV, V). Über die thermischen Eigenschaften geben insbesondere die Arbeiten von R. PLANK und J. KUPRIANOFF Auskunft (vgl. Literatur, sowie Kälteerzeugung, Bd. VI, 387).

Flüssiges Kohlendioxyd ist ein schlechter Leiter für die Elektrizität; es ist wenig reaktionsfähig, und sein Lösungsvermögen für Salze und organische Substanzen ist zum Teil geringer als das der übrigen verflüssigten Gase.

Geschichtliches Wenn auch bereits PARACELSUS die bei der Gärung und beim Kalkbrennen entstehende Kohlensäure als besondere Luftart ansprach, HELMONT sie um 1600 herum als Bestandteil der Luft beschrieb, ferner HOFFMANN um das Jahr 1700 später HALES, BLACK und PRIESTLEY sich mit ihr beschäftigten, so erkannte sie doch erst LAVOISIER gegen Ende des 18. Jahrhunderts als eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindung. (Ein sehr ausführliches Verzeichnis der älteren Literatur über Kohlensäure ist in GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorganischen Chemie, I, 3, 586 zusammengestellt.)

FARADAY und DAVY waren alsdann 1823 die ersten, welche die Kohlensäure in flüssiger Form, wenn auch nur in kleinsten Mengen, herstellten, während NATTERER im Jahre 1830 einen Kompressionsapparat konstruierte, der es gestattete, größere Mengen zu verflüssigen. Trotzdem vergingen weitere 50 Jahre, bis die Herstellung verflüssigter Kohlensäure fabrikmäßig in Angriff genommen wurde und sich daraufhin zu einer bedeutenden Industrie entwickelte (vgl. auch Bd. V, 522, Gase, verdichtete und verflüssigte).

1876 stellte KRUPP zu Versuchszwecken beim Stahlguß als erster flüssige Kohlensäure in etwas größeren Mengen her, und im gleichen Jahre wurde auch auf einer nordamerikanischen Torpedostation flüssige Kohlensäure fabriziert. W. RAYDT wollte 1878 flüssige Kohlensäure zum Heben von gesunkenen Schiffen verwenden und machte im Jahre 1879 in Kiel einen größeren Versuch damit. Im folgenden Jahre ließ sich RAYDT die Anwendung von flüssiger Kohlensäure zum Ausschenken von Bier und zur Herstellung von künstlichen Mineralwässern patentieren, und die Firma KUNHEIM & CO., Berlin, errichtete nach Erwerb dieser Patente, die übrigens später für nichtig erklärt wurden, 1881 die erste Fabrik für flüssige Kohlensäure. Die Verkaufsorganisation für dieses Produkt wurde alsbald der neu begründeten A.-G. FÜR KOHLENSÄURE-INDUSTRIE unter H. BAUM übertragen, und diese Firma sowie das Konkurrenzunternehmen von C. G. ROMMENHÖLLER brachten alsdann im Laufe von 2 Jahrzehnten die Industrie der flüssigen Kohlensäure und damit im Zusammenhang auch der übrigen verdichteten und verflüssigten Gase zu immer umfassenderer Bedeutung. Näheres vgl. Wirtschaftliches, S. 603.

Vorkommen. Kohlensäure entströmt allen tätigen Vulkanen, außerdem aber auch noch zahlreichen anderen Stellen der Erde — bekannt ist die Hundsgrotte

bei Neapel — teils als richtige Gasquelle, teils gemeinsam mit Wasser als Sprudelquelle oder Säuerling. Als bedeutendste Gasquellen sind diejenigen von Herste in Westfalen und von Hönningen am Rhein zu nennen, wo die Kohlensäure in größtem Maßstabe verwertet wird, während z. B. eine im Jahre 1895 erbohrte Quelle bei Sondra in Thüringen bald nach Errichtung einer Fabrikanlage zu ihrer Ausnutzung wieder versiegt ist. Die Sprudel sind überaus zahlreich, besonders in der Eifel (Neuenahr, Tönnisstein, Gerolstein, Burgbrohl), im Rheinland (Namedy), im Taunus (Nauheim, Vilbel, Friedberg), im Neckartal (Eyach, Niedernau, Bieringen), im Westerwald (Ems, Oberlahnstein, Fachingen, Niederselters u. a.), im Rhöngebirge, in Westfalen (Pyrmont), in Schlesien (Reinerz, Grafenort), in Thüringen (Salzungen), in Böhmen (Teplitz, Franzensbad, Karlsbad, Marienbad). Auch in Ungarn, Italien, Frankreich, Natal, Persien sind Sprudel bekannt. In Amerika ist man neuerdings an der Grenze der Staaten Wyoming und Colorado auf Quellen gestoßen, aus denen unter hohem Druck Kohlensäure nicht im Gemisch mit Wasser, sondern mit Erdöl ausströmt. Die Menge der dort vorerst noch ungenutzt entweichenden Kohlensäure wird auf 60 000 *t* pro Jahr angegeben, was etwa der gesamten bisher auf der Erde gewonnenen natürlichen Kohlensäure entspricht.

Kohlensäure ist ferner ein Bestandteil unserer Atmosphäre, u. zw. enthält diese auf 10 000 *l* Luft im Durchschnitt etwa 3 *l* Kohlensäure. In die Atmosphäre gelangt die Kohlensäure aus den Vulkanen und obenerwähnten Quellen, ferner durch die Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen, durch die Fäulnis und Verwesung der Organismen, durch die Gärungsprozesse und ferner durch die Atmung der Menschen und Tiere, während sie der Atmosphäre von den Pflanzen zum Aufbau der lebenden Zelle durch Assimilation wieder entnommen wird. Über diesen Kreislauf der Kohlensäure vgl. die im Literaturnachweis angeführten Bücher von BORNEMANN, LUNDEGARDH, REINAU; s. auch Düngemittel, Bd. **IV**, 84.

In Form ihrer Salze ist die Kohlensäure auf der Erde außerordentlich verbreitet, und die Carbonate bilden ganze Gebirge und Erdschichten, die größtenteils als Sedimentformationen aus kohlensäurehaltigen Wässern entstanden sind. Besonders zu erwähnen sind das Calciumcarbonat (Kalkstein, Kalkspat, Marmor, Aragonit, Kreide), das Magnesiumcarbonat (Magnesit), das Calcium-Magnesiumcarbonat (Dolomit), das Bariumcarbonat (Witherit), ferner Strontianit, Eisenspat, Manganspat, Zinkspat, Galmei u. s. w.

Gewinnung. Kohlensäure entsteht, wie bereits erwähnt, bei der Verbrennung jeder Kohlenstoffverbindung; doch kann hier auf die hierbei auftretenden Gesetzmäßigkeiten, wie z. B die Entzündungstemperaturen, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung, Explosionsgrenzen, chemische Nebenreaktionen u. a. m., nicht näher eingegangen werden (vgl. hierüber GMELIN-KRAUT I, 3, 592). Für Laboratoriumszwecke wird das Kohlendioxyd dargestellt durch Einwirkung von Säuren auf Carbonate, z. B. Marmor (KIPPscher Apparat), wobei es jedoch nicht absolut luftfrei gewonnen wird. Letzteres erzielt man durch Erhitzen von Natriumbicarbonat oder Magnesit in einem engen Rohr, ein Verfahren, welches z. B. für die Bestimmung des Stickstoffs bei organischen Verbrennungsanalysen Anwendung findet. In der Technik werden hochprozentige Gase durch Glühen von Kalkstein oder Magnesit in Retorten Gase mit etwa 30—35% Gehalt in den bekannten Kalköfen, solche von 18—20% Gehalt in Generatorfeuerungen erzeugt. Ebenso werden in größtem Maßstabe sehr hochprozentige CO_2-Gase bei den verschiedenen Verfahren der Ammoniaksynthese als Nebenprodukt abgetrennt und teilweise auch nutzbar gemacht, indem man das bei der Wassergasherstellung nach der Formel $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ entstehende oder das direkt im Koksofengas enthaltene Kohlendioxyd durch Absorption in Wasser unter Druck entfernt. Die bei der Entspannung des Druckwassers entweichende Kohlensäure wird aufgefangen und zur Herstellung von Natriumbicarbonat, Ammonsulfat oder Harnstoff verwendet. Eine nähere Beschreibung dieser Verfahren ist

bereits in Bd. I, 377, gegeben worden; s. auch „Wassergas“. Dagegen werden diejenigen Herstellungsverfahren aus Koks, bei denen die gewonnene Kohlensäure das Haupterzeugnis darstellt, im Nachstehenden ausführlich behandelt werden. Auch sei hier bereits auf die Entstehung bedeutender Mengen von Kohlensäure bei jeder Gärung hingewiesen (s. S. 592).

Natürliche Kohlensäure.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, entströmt die Kohlensäure an einzelnen Stellen der Erde in solchen Mengen und in solcher Reinheit, daß sie dort ohne weiteres gewonnen und technischer Verwertung zugeführt werden kann. Die nebenstehende Abb. 204 zeigt schematisch eine derartige Vorrichtung.

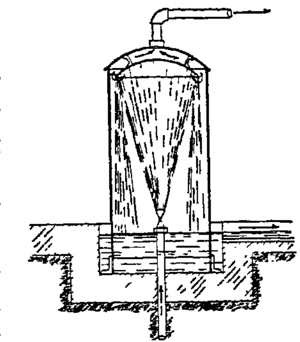


Abb. 204. Gewinnung von natürlicher Kohlensäure.

Das aus dem Bohrloch emporströmende Sprudelwasser wird unter einer Glocke aufgefangen; die vom Druck der überstehenden Wassersäule entlastete Kohlensäure entweicht aus dem Wasser, was erforderlichenfalls noch durch Überrieseln über grobkörniges Material erleichtert wird. Das Wasser fließt aus der Glocke unten ab, während das Gas sich oben ansammelt und durch eine Rohrleitung zu den Kompressionsmaschinen geführt wird. Zur Entfernung etwaiger Spuren von riechenden Verunreinigungen, wie z. B. Schwefelverbindungen, wird das Gas durch Waschgefäße mit Permanganatlösung und alsdann zwecks Trocknung durch Türme mit Chlorcalcium geleitet. Diese Art der Kohlensäuregewinnung bietet keine erwähnenswerten Besonderheiten, und betreffs der einzelnen Apparate kann auf deren Beschreibung bei den künstlichen Darstellungsverfahren verwiesen werden.

Künstliche Kohlensäure.

Die älteste Art der Kohlensäureerzeugung war die Darstellung des Gases aus Carbonaten, meist Marmor oder Magnesit, mittels Salz- oder Schwefelsäure. Diese Verfahren konnten nur so lange wettbewerbsfähig bleiben, als für die in großen Mengen entstehenden Nebenprodukte Calciumchlorid, Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfat (Bittersalz) genügende Absatzmöglichkeit vorhanden war. Als aber namentlich die beiden letzterwähnten Salze in unbegrenzten Mengen von der Kaliindustrie auf billigere Weise erzeugt werden konnten, wurde die technische Gewinnung von Kohlensäure aus Carbonaten und Säuren verlassen. In Stockholm wird seit einigen Jahren in einer kleinen Fabrik nach einem von LUNDIN angegebenen Verfahren Kohlensäure aus Natriumbicarbonat und Natriumbisulfat hergestellt; doch hat sich aus naheliegenden wirtschaftlichen Gründen diese Fabrikationsweise nicht ausbreiten können. Ebenso sind neuerdings die zahlreichen, auch in der Patentliteratur niedergelegten Verfahren der Herstellung von Kohlensäure durch Glühen von Carbonaten (Magnesit, Dolomit u. s. w.) größtenteils verlassen worden, da der Anfall an geglühten Produkten sich meist auf die Verwertungsmöglichkeit der flüssigen Kohlensäure nicht abstimmen läßt. In Deutschland wird heute Kohlensäure durch Glühen von Magnesit nur noch von der DEUTSCHEN XYLOLITH-PLATTEN-FABRIK OTTO SENING & CO. in Potschappel bei Dresden gewonnen.

Dagegen wird in Nordamerika offenbar noch in verhältnismäßig ausgedehntem Maßstabe Kohlensäure durch Glühen von Carbonaten erzeugt, da nach einem amtlichen Bericht in den Jahren 1918—1926 jährlich Mengen von 17000 bis 38000 sh. tons Dolomit von den dortigen Kohlensäurewerken bezogen worden sind.

An Hand der Abb. 205 auf S. 592 sei lediglich als Beispiel für verschiedene ähnliche Konstruktionen eine Magnesitbrennofenanlage der Firma ZAHN, Berlin, erläutert.

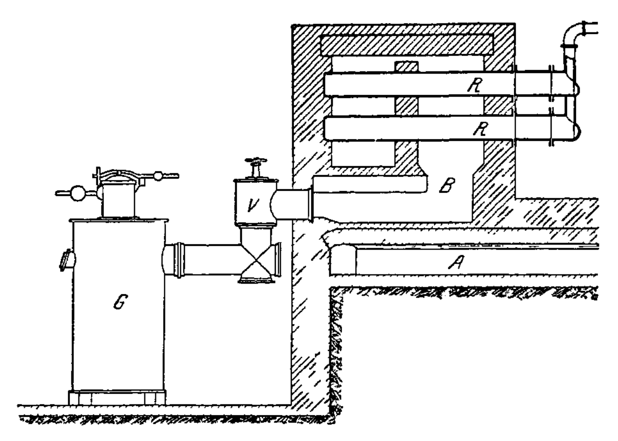


Abb 205 Magnesitbrennofen unter gleichzeitiger Gewinnung von Kohlensaure von ZAHN, Berlin.

Das zur Beheizung des Ofens erforderliche Gas wird in dem Gaserzeuger *G* aus irgend einem zur Verfugung stehenden festen Brennstoff hergestellt und gelangt durch das Gasregelventil *V* nach dem Brenner *B*, wo unter Hinzufuhrung hocherhitzter Luft die Verbrennung stattfindet Die reine Flamme umspult hierauf die in den Ofen eingebauten, aus Stahl hergestellten Retorten *R* mit der Magnesitfullung. Die Retorten, von denen meist 4 in einem Ofen eingebaut sind, bestehen aus dem Kopfstuck mit der Beschickungsvorrichtung und dem Kohlensaureabzug sowie aus der eigentlichen Retorte. Die Abzugleitungen werden, nachdem die Luft in den Retorten durch die sich entwickelnde Kohlensaure verdrangt ist, mit einer Sammelleitung verbunden, in der die Kohlensaure durch einen Kuhler und einen Wascher hindurch schließlich in einen Gasbehalter gelangt. Von hier aus wird sie von den Kompressionsmaschinen angesaugt. Der fur die Kompressionsarbeit erforderliche Dampf kann mit Hilfe der den Retortenraum im Abzugkanal *A* verlassenden heißen Abgase erzeugt werden

Bei dem eben beschriebenen Verfahren wird sowohl das Kohlensäureanhydrid als auch die gebrannte Magnesia frei von Verunreinigungen gewonnen. Geringe Spuren beigemengter Luft lassen sich bei der Verflüssigung der Kohlensäure nach dem *D. R. P.* 234 088 der THE MAGNESITE COMP., Hamburg, entfernen. Kommt es auf besondere Reinheit der Erzeugnisse nicht an, so kann der Glühprozeß auch in einfacherer Form, nämlich ohne Retorten in den gewöhnlichen Kalkofen, vorgenommen werden. Solche Kalköfen (s. Mörtel) sind außer in den Kalkbrennereien, bei denen die Kohlensäure ungenutzt entweicht, hauptsächlich in den Zuckerfabriken verbreitet, wo die entstehenden Gase mit einem Gehalt von 30—35% CO_2 zur Saturation des Zuckersaftes Verwendung finden. Auch das zur Darstellung der Soda in den Ammoniaksodafabriken erforderliche Kohlensäureanhydrid wird in Kalköfen gewonnen.

Wie bereits erwähnt wurde, entsteht Kohlensäure bei jedem Gärprozeß (Alkohol, Glycerin, Aceton, Milchsäure u. s. w.). In Deutschland hat aber die Gewinnung von Gärungskohlensäure nicht Fuß fassen können, weil in den Brauereien eine etwaige technische Verwertung der Kohlensäure den eigentlichen Braubetrieb erschwert, ohne entsprechende wirtschaftliche Vorteile zu bieten. Im Gegenteil erfordert gerade der Vertrieb der Kohlensäure derart spezielle Maßnahmen und wegen des großen Flaschenparks auch derartige Kapitalien, daß alle Vorschläge, die Gärungskohlensäure als Nebenprodukt nutzbar zu machen, von den fachkundigen Brauern Deutschlands immer wieder verworfen worden sind, zumal ohnehin die Absatzmöglichkeiten wesentlich kleiner sind als die Erzeugungsfähigkeit der Werke (vgl. Wirtschaftliches).

In Nordamerika waren dagegen vor der Trockenlegung sehr große Anlagen für Gärungskohlensäure in Betrieb, so z B. bei dem damals bedeutendsten Brauereiunternehmen der Welt, der PAPST-Brauerei in Milwaukee, auch in Chikago, St. Louis, New York u. s. w. Auch in Rumänien und in einigen anderen Ländern, wo an den Geschmack des Bieres und an die sonstigen Eigenschaften geringere Ansprüche als bei uns gestellt werden, gibt es Werke, bei denen Kohlensäure als Nebenprodukt der Gärung gewonnen wird. Bei diesen Verfahren muß die Kohlensäure aus den Gärbottichen derart abgefangen werden, daß keine Luft hinzutreten kann. Soweit keine geschlossenen Gärbottiche zur Anwendung kommen, werden sie durch bewegliche Abdeckungen mit Wasserabschluß verschlossen. Das aufgefangene Gas wird zu einem Gasbehälter geleitet, von dem es ein Vorkompressor ansaugt und durch die Reinigungsbehälter preßt. In diesen

Apparaten wird die Kohlensäure durch sorgfältige mechanische und chemische Waschung, Filtration und Trocknung von riechenden Bestandteilen, Alhohol u. s. w. befreit, dann vom Kompressor verdichtet, vom Kondensator verflüssigt und alsdann in die Versandflaschen abgefüllt.

Bezüglich der Reinigungsapparatur und der Reinigungsmittel (Wasser, Permanganat, *konz.* Schwefelsäure) sei auf das *D. R. P.* 279 063 der NATHAN-INSTITUT-A. G., Zürich, hingewiesen. Neuerdings benutzt man zur Reinigung der Gärungskohlensäure mit Erfolg auch aktivierte Kohle (Bd. II, 713).

In Nordamerika erhält man bei der biologischen Gewinnung des für die Lackindustrie benötigten Butylalkohols ungeheure Mengen von Gasen mit etwa 40% *H* und 60% CO_2, die in synthetisches Methanol umgewandelt werden (Bd. II, 714).

Von den übrigen Verfahren, bei denen Kohlensäure als Nebenprodukt einer Fabrikation auftritt, sei noch dasjenige einer Harzleimfabrik erwähnt; Harz wird mit Soda verschmolzen, wobei neben harzsaurem Natrium Kohlensäureanhydrid entsteht, welch letzteres vom Terpentinölgeruch durch Waschung mit Permanganat befreit wird.

In den eigentlichen Kohlensäurefabriken, in denen also die Kohlensäure nicht als Nebenprodukt gewonnen, sondern als Hauptprodukt erzeugt wird, werden durchweg die sog. Absorptionsverfahren benutzt, deren wesentliches, allen Arten gemeinsames Prinzip darin besteht, daß aus Verbrennungsgasen von Generatoren oder anderen Feuerungen, aus Kalkofengasen oder den Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen das Kohlensäureanhydrid durch Pottaschelauge absorbiert und aus ihr alsdann wieder ausgetrieben wird. In Deutschland haben sich einige Firmen, so namentlich die SÜRTHER MASCHINENFABRIK, Sürth bei Köln, G. A. SCHÜTZ, Wurzen in Sachsen, L. A. RIEDINGER, Augsburg, MASCHINENFABRIK ESSLINGEN, um die Ausarbeitung und Vervollkommnung dieser Absorptionsverfahren verdient gemacht und es dahin gebracht, daß zur Herstellung von 1 *kg* flüssiger Kohlensäure weniger als 1 *kg* Koks gebraucht wird.

An Hand einer schematischen Zeichnung einer Kohlensäurefabrik nach dem Koksverfahren von G. A. SCHÜTZ, Wurzen (Abb. 206), sei die Herstellung nachstehend näher erläutert.

Unter einem Dampfkessel *A* wird Koks derart verbrannt, daß die Verbrennungsgase nicht unter 18% CO_2 aufweisen. Diese Gase enthalten als störende Verunreinigungen Flugasche und Schwefeldioxyd, welch letzteres aus dem Schwefel des Brennstoffs entstanden ist. Zwecks

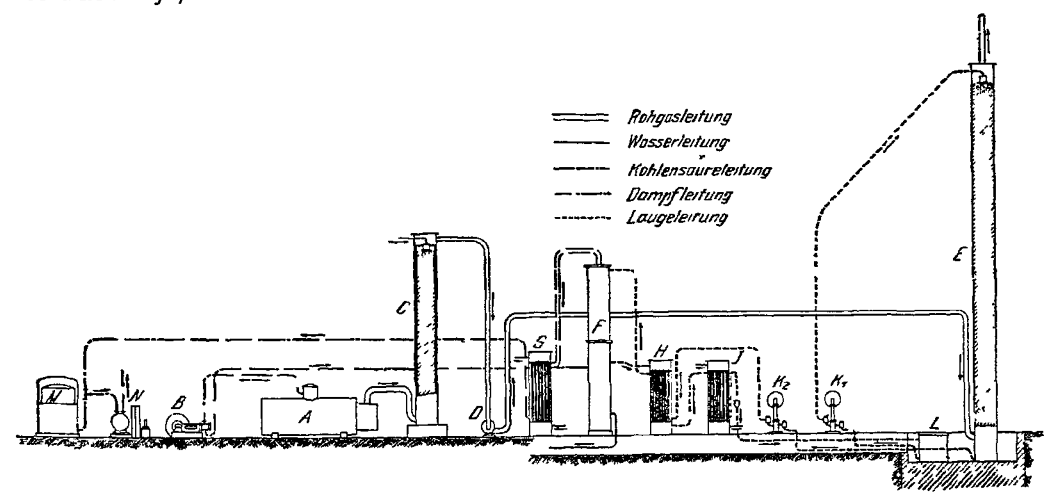


Abb. 206. Kohlensäurefabrik nach dem Koksverfahren von G. A. SCHÜTZ, Wurzen.
A Dampfkessel, *B* Dampfmaschine, *C* Rohgaswascher, *D* Exhaustor, *E* Absorber, *F* Laugekocher, *G* Kohlensäurenachkühler, *H* Laugevorkühler, *I* Laugenachkühler, *K* Laugepumpen, *L* Laugebehälter, *M* Gasbehalter, *N* Kompressor.

Reinigung und Abkühlung der Rohgase werden diese nach einem mit Wasser berieselten Waschturm *C* geleitet und alsdann mittels des Gebläses *D* durch den Absorptionsturm *E* gedrückt. Auf diesen Turm, der mit grobstückigem Koks gefüllt ist, wird aus einem Vorratsbehälter *L* durch die Pumpe K_1 Pottaschelauge gehoben. Sie rieselt in feiner Verteilung an der großen Oberfläche der Turmfüllung herunter. Hierbei wird unter Bildung von saurem kohlensauren Kalium die Hauptmenge der Kohlensäure den Rohgasen entzogen, worauf diese durch eine Öffnung im Deckel des Turmes ins Freie entweichen können. Die im Unterteil des Turmes sich ansammelnde, mit Kohlensäure angereicherte Pottaschelauge wird von der Pumpe K_2 durch einen Wärmeaustauscher *H*, in welchem sie vorgewärmt wird, nach einem Kocher *F* gepumpt und dort durch den im Dampfkessel *A* erzeugten und von der Dampfmaschine *B* zur Krafterzeugung benutzten Dampf zum Sieden gebracht. Durch das Kochen wird das Kaliumbicarbonat der Pottaschelauge wieder in Kaliumcarbonat und Kohlensäureanhydrid zerlegt, letzteres im Röhrenkühler *G* vom mitentwickelten Wasserdampf befreit und gekühlt. Die Kohlensäure gelangt alsdann teils in den als Ausgleich dienenden Gasbehälter *M*, teils unmittelbar zu den Kompressoren, welche die Verflüssigung vornehmen, nachdem sie vorher noch zwecks Trocknung ein Gefäß mit Chlorcalciumstücken und zwecks Entfernung letzter Geruchsspuren einen mit ausgeglühter Holzkohle gefüllten Zylinder passiert hat. Die abgekochte heiße Lauge fließt aus dem Kocher *F* durch den Vorwärmer *H* zurück, gibt dort ihre Wärme an die entgegenfließende, gesättigte und kalte Lauge ab, um schließlich nach weiterer Abkühlung im Kühler *I* zum Laugenvorratsbehälter *L* zurückzufließen, wo der Kreislauf neu beginnt.

Dem hier beschriebenen Verfahren entsprechen im wesentlichen diejenigen der anderen Firmen, wie der Sürther Maschinenfabrik, der Maschinenfabrik Esslingen u. s. w. Nur die konstruktiven Einzelheiten der Wärmeaustauscher, Kühler und Kocher (vgl. z. B. *Riedel, D. R. P.* 315 019; General Carbonic Co., *A. P.* 1 465 954) weichen voneinander ab, da das grundsätzliche Erfordernis einer guten Ausbeute an CO_2 aus dem zur Verfügung stehenden Brennstoff, nämlich die bestmögliche Ausnutzung der im Brennstoff vorhandenen Wärmemenge, also eine rationelle Wärmeökonomie, auf verschiedenen Wegen erreichbar ist. Dagegen sind wohl alle modernen Kohlensäurefabriken mit den zwar verhältnismäßig großen, aber wenig Wartung und Kraft erfordernden Absorptionstürmen ausgestattet, und die verschiedenen anderen Absorptionsapparate, wie z. B. Rührwerke mit Zerstäubungsvorrichtungen, Zentrifugalwäscher und ähnliche Vorrichtungen, haben sich gerade für die Absorption von CO_2 in Pottaschelösungen nicht einführen können. Abb. 207 zeigt eine Gruppe von Absorptionstürmen, wie sie für Kohlensäurefabriken typisch sind.

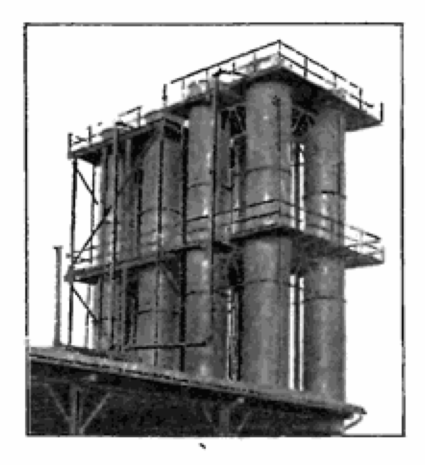


Abb. 207.
Absorptionstürme für Kohlensäure.

Als Füllmaterial für die Absorptionstürme kann man statt des meist noch üblichen Kokses besondere Füllkörper verwenden (vgl. Bd. V, 437). Je besser die Absorptionsfähigkeit der Türme ist, dadurch, daß man die Berührungsoberfläche zwischen Gas und Pottaschelauge möglichst vergrößert, desto weniger Turmraum, Kraft und Lauge sind erforderlich, um den ursprünglich 17—19% betragenden CO_2-Gehalt der Rohgase bis auf etwa 5% zu absorbieren. Mit diesem CO_2-Gehalt läßt man im allgemeinen in der Praxis die Endgase ins Freie entweichen, da eine weitere Ausnutzung unlohnend wird. Die Kontrolle der Rohgase und der Endgase geschieht mit Hilfe der bekannten Orsat-Apparate, der Ados-Apparate und der sonstigen Rauchgasprüfer, von denen in den letzten Jahren viele auf den verschiedensten Prinzipien beruhende Konstruktionen recht brauchbarer Art auf den Markt gekommen sind; vgl. Bd. V, 327.

Zur besseren Entfernung des in den Rohgasen enthaltenen Schwefeldioxyds wird hinter den in der Beschreibung einer Kohlensäurefabrik nach Schütz erwähnten Waschturm häufig auch noch ein Turm eingeschaltet, welcher mit Sodalösung berieselt wird. Die möglichst restlose Entfernung des Schwefeldioxyds ist nämlich außerordentlich wichtig, weil dieses sonst in die Pottaschelauge gelangt, dort

schwefligsaures bzw. schwefelsaures Kalium bildet und dadurch die Absorptionsfähigkeit der Lauge für Kohlensäure beeinträchtigt.

Bezüglich der für die Gasbewegung erforderlichen Gebläse oder Exhaustoren sei auf die verschiedenen im Bd. IV, 704 beschriebenen Konstruktionen verwiesen. Ein hoher Wirkungsgrad und eine leichte Regulierbarkeit dieser Maschinen ist für eine Kohlensäurefabrik von besonderer Bedeutung, weil davon in erster Linie die Produktionsmenge abhängig ist. Bei z. B. schneller laufendem bzw. ein höheres Gasquantum ansaugendem Gebläse wird mehr Koks verbrannt, es wird mehr Wärme und Dampf, aber auch mehr Rohgas erzeugt, und es gelangt daher auch ein größeres Quantum Kohlensäure zur Absorption, zur Wiederabspaltung als Reingas und zur Verflüssigung durch die Kompressoren.

Ein von den bisher beschriebenen Gewinnungsarten abweichendes Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlensäure ist das nach den *D. R. P.* 162655 und 173130 von E. A. BEHRENS und JOH. BEHRENS, Bremen, arbeitende Sürther Verfahren, dessen Hauptunterschied darin besteht, daß die Absorption der Rohgase nicht unter gewöhnlichem Druck, sondern unter einem Druck von etwa 4–5 *Atm.* vorgenommen wird. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, die Absorption bei der hohen Temperatur von etwa 100° vor sich gehen zu lassen, und es erübrigt sich die mit Wärmeverlusten, also Brennstoffverbrauch verknüpfte Abkühlung der abgekochten Lauge auf die für die Absorption bei Atmosphärendruck günstigste Temperatur von etwa 35°. Außerdem kommt beim Sürther Verfahren ein Sauggasmotor zur Anwendung, und es können daher auch andere Brennstoffe als Koks als Ausgangsmaterial dienen, was gelegentlich von Bedeutung sein kann. Andererseits ist für die Kompression der Rohgase ein erheblicher Kraftaufwand erforderlich. Dies mag auch der Grund dafür sein, daß schon seit geraumer Zeit das Verfahren auch ohne Druckabsorption zur Ausführung gebracht wird, wie aus nachstehender schematischer Darstellung der Abb. 208 zu entnehmen ist.

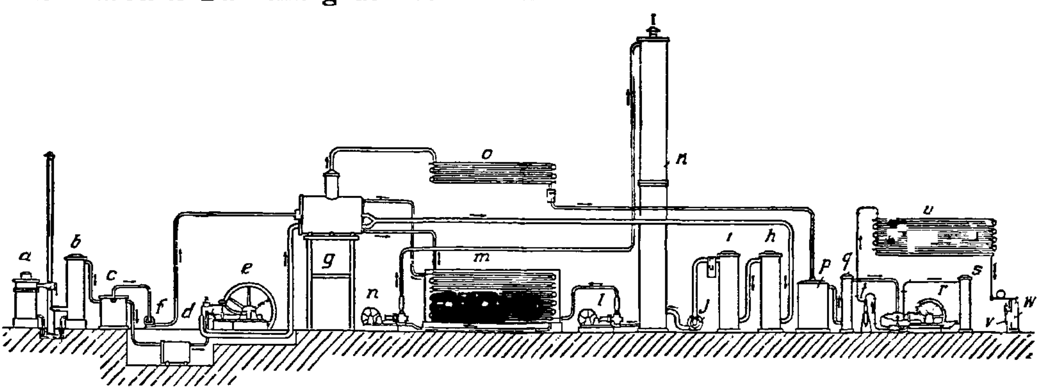


Abb. 208. Schematische Darstellung einer Kohlensäurefabrik nach dem Verfahren der SÜRTHER MASCHINENFABRIK, Sürth bei Köln.

Das Brennmaterial (Koks, Anthrazit, Braunkohle) wird im Generator *a* unter Zuführung von etwas Wasserdampf vergast und das erzeugte Generatorgas oben abgesaugt. Zur Reinigung wird das Gas in üblicher Weise durch den mit Wasser berieselten Skrubber *b* und den Reiniger *c* geleitet, der Teer, Wasserteilchen und Schwefelwasserstoff zurückhält. Etwa die Hälfte des derart gereinigten Generatorgases wird vom Gasmotor *e* angesaugt; die andere Hälfte wird von einem kleinen Gebläse *f* in die Brennkammer des Laugenkochers (Entgasers) *g* gedrückt und dort unter genauer Abmessung der erforderlichen Luftmenge derart verbrannt, daß ein Verbrennungsgas mit dem bestmöglichen Gehalt von etwa 20% CO_2 entsteht. Die heißen, ebenso zusammengesetzten Auspuffgase des Gasmotors geben ihre Hitze gleichfalls im Entgaser *g*, jedoch in besonderen Heizrohren, an die Lauge ab. Beide Gasströme vereinigen sich und werden im Wäscher *h* gekühlt, worauf ihnen im Sodawäscher *i* die letzten Spuren von Schwefeldioxyd entzogen werden. Von hier ab gleicht das Verfahren dem früher beschriebenen. Das Gebläse *j* befördert das Rohgas durch den Absorptionsturm *k*. Die herabfließende gesättigte Pottaschelauge wird von der Pumpe *l* durch den Wärmeaustauscher *m* in den Entgaser gedrückt; von dort fließt sie durch den Austauscher *m* zur Pumpe *n* und von dort auf den Turm *k*. Die im Entgaser ausgetriebene, mit Wasserdampf vermischte Kohlensäure wird vom

Kühler *o* gekühlt, sammelt sich im Gasbehälter *p*, durchstreicht den Holzkohlenzylinder *q* und wird vom Kompressor *r* angesaugt. Die in der ersten Kompressionsstufe auf etwa 3 *Atm.* verdichtete Kohlensäure wird im Chlorcalciumzylinder *s* getrocknet, dann weiter verdichtet, im Kondensator *u* wieder gekühlt und schließlich bei *v* und *w* in die bekannten Stahlflaschen abgefüllt. – Bei dem ursprünglichen Sürther Verfahren steht an Stelle des Gebläses *j* ein Gaskompressor, der die Rohgase auf etwa 4 *Atm.* verdichtet. Der Wärmeaustauscher *m* kommt in Fortfall, da im Turm *k* die Absorption infolge des erhöhten Druckes auch bei höherer Temperatur vor sich geht.

Bezüglich der für die Kohlensäureverflüssigung erforderlichen Kühler, Kondensatoren, Kompressoren und sonstigen Einzelheiten der Apparatur, sowie bezüglich der Versandgefäße und Verschlußventile vgl. Gase, verdichtete und verflüssigte, Bd. V, 528, Technik der Gasverdichtung. Zu den dort gemachten allgemeinen Ausführungen sei hier nur kurz nachgetragen, daß verflüssigte Kohlensäure auch auf verhältnismäßig große Strecken genau wie eine gewöhnliche Flüssigkeit in Rohrleitungen weitergeleitet werden kann. So wurde z. B. in der Fabrik Mechterstädt der GOTHAISCHEN KOHLENSÄUREWERKE A.-G. das ursprünglich aus der Sondraquelle gewonnene, später nach Versiegen dieser Quelle das dort künstlich erzeugte flüssige CO_2 in einer 5 *km* langen Rohrleitung weggeführt und erst unmittelbar neben der Güterstation Fröttstädt in die Versandflaschen abgefüllt.

Andere Verfahren. Außer den bisher geschilderten Darstellungsarten für reines Kohlendioxyd sind in der Patentliteratur noch eine Reihe von Vorschlagen niedergelegt, die nachstehend kurz beschrieben seien, soweit sie von gänzlich anderen Gesichtspunkten ausgehen und Anspruch auf allgemeines Interesse erheben können. JOH. BEHRENS schlug im *D. R. P.* 207 425 vor, die Kohlensäure aus Gasgemischen nicht durch Absorption, sondern durch Druckverflüssigung und Abkühlung abzuscheiden, wobei die hierzu erforderliche Temperaturerniedrigung mittels der Ausdehnungskälte der nichtverflüssigten Gase, also hauptsächlich des Stickstoffs, gewonnen wird. Die SÜRTHER MASCHINENFABRIK baute in ihrem *D. R. P.* 241 113 diesen Vorschlag dahin aus, daß die Verbrennungsgase eines Gasmotors, der zugleich die Kraft für die Kompressions- und Kälteleistung liefert, für diese Art der Kohlensäuregewinnung nutzbar gemacht werden.

Diese direkte Abscheidung von Kohlendioxyd aus Verbrennungsgasen nach Art der Luftverflüssigung wird neuerdings von einigen amerikanischen Fabriken angewendet, welche feste Kohlensäure (s. d.) herstellen, da es hierbei als Vorteil anzusehen ist, daß die für den Prozeß erforderliche flüssige Kohlensäure bereits in unterkühltem Zustand erhalten wird.

A. FILLUNGER errichtete in einem Hüttenwerk in Mährisch-Ostrau eine Anlage, mittels deren er reine Kohlensäure aus Gaswasser gewann. Das bei der Gaswasserdestillation entstehende Ammoniak wird an Schwefelsäure gebunden, und die verbleibenden Abgase bestehen hauptsächlich aus Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoffen. Der Schwefelwasserstoff wird in Eisenoxydreinigern (s. Leuchtgas) und Metallsalzlösungen gebunden; die vom Schwefelwasserstoff befreiten Gase werden nach Zuführung der erforderlichen Luftmenge über glühende poröse Materialien mit feinverteiltem Platin, auch Kupferoxyd, geleitet, um die riechenden Kohlenwasserstoffverbindungen zu Kohlendioxyd zu verbrennen. Das reine Kohlendioxyd-Stickstoff-Gemisch wird alsdann in bekannter Weise mit Alkalicarbonatlösungen behandelt. In den *D. R. P.* 231 436 und 286 971 ist dieses Verfahren durch FILLUNGER verbessert und weiter ausgebaut worden. Den Abgasen der Gaswasserdestillation werden nach dem letztgenannten Patent brennbare Gase zugemischt, und das Gasgemisch wird alsdann unter Luftzusatz bei Dunkelrotglut einer Selbstverbrennung unterworfen. Auf ähnliche Weise reinigt SCHROETER im *D. R. P.* 483 062 Kohlendestillationsgase nach Beimengung von Wasserdampf durch Erhitzung auf hohe Temperaturen von riechenden Bestandteilen.

Nach dem Verfahren der NITROGENGESELLSCHAFT M. B. H. (*D. R. P.* 215 608) werden zwecks Reingewinnung von Stickstoff und Kohlensäure aus Verbrennungsgasen diese über ein erhitztes Gemisch von Kupfer und Kupferoxyd geleitet und ihnen so viel reduzierend wirkende Gase zugemischt, daß das Kupfer-Kupferoxyd-Gemisch dauernd erhalten bleibt und die übergeleiteten Gase schließlich nur aus Stickstoff und Kohlensäureanhydrid bestehen. Etwa ebenso arbeiten A. FRANK und N. CARO in ihrem *D. R. P.* 204 882.

Als Absorptionsflüssigkeit für CO_2 aus Gasgemischen wird im *D. R. P.* 295 655 der NAAMLOOZE VENNOOTSCHAP-ANT. JURGENS VEREENIGDE FABRIEKEN, Oss, Holland, statt der sonst allgemein üblichen Pottaschelösung eine Alkalicarbonatlösung vorgeschlagen, in der Magnesiumhydroxyd und basisches Magnesiumcarbonat suspendiert sind. Die GES. FÜR LINDES EISMASCHINEN A. G., München, nimmt im *D. R. P.* 469 840 das alte Verfahren, Kohlensäure aus Gasgemischen mittels wässeriger Ammoniaklösung zu absorbieren, wieder auf und wendet eine bestimmte Laugenführung dafür an. Auch CLAUDE entfernt bei seiner Ammoniaksynthese aus den zur Synthese erforderlichen Gasen die Kohlensäure durch Salmiakgeist. In der deutschen Anmeldung J 33891 schlägt die *I. G.* vor, stickoxydhaltigem CO_2, wie es bei chemischen Prozessen als Abfallprodukt entsteht, Wasserstoff beizumischen und das Gemisch zwecks Ammoniakbildung über Katalysatoren zu leiten, um nach Auswaschen des gebildeten Ammoncarbonats reine Kohlensäure zu erhalten.

HAYNES will im *E. P.* 263 922 kohlenstoffhaltige Substanz in mit Sauerstoff angereicherter Luft verbrennen und durch die entstehende Hitze gleichzeitig Carbonate zersetzen. Derselbe Erfinder will im *E. P.* 277 938 bei der Zersetzung von Carbonaten, z. B. beim Kalkbrennen, Wasserdampf zuführen. Beide Verfahren haben keine praktische Bedeutung gewonnen. Ebenso wollte BEHRENS nach dem bald wieder erloschenen *D. R. P.* 305 417 flüssige Kohlensäure erzeugen, indem er Carbonate, wie

z. B. Kalkstein, in geschlossenen Behältern mit auf 150° und darüber erhitztem Wasser unter entsprechendem Druck behandelt. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung $CaCO_3 + H_2O \leftrightarrows Ca(OH)_2 + CO_2$, und das Gleichgewicht verschiebt sich zugunsten der rechten Seite der Gleichung, je höher die Zersetzungstemperatur gewählt wird. Das unter hohem Druck sich entwickelnde Gemisch von CO_2 und Wasserdampf wird abgekühlt und getrocknet, und das reine Kohlensäureanhydrid kann alsdann ohne besondere Kompression in flüssigem Zustande in die Versandgefäße abgezogen werden. Das Verfahren hat wegen der komplizierten Apparatur keine Anwendung gefunden, war aber insofern theoretisch interessant, als es die Darstellung verflüssigter Kohlensäure ohne Verflüssigungsapparatur beabsichtigte.

Verwendung. Kohlensäure findet umfangreichste Anwendung in Industrie und Technik sowie im täglichen Leben. Wird sie zu chemischen Umsetzungen gebraucht, bei denen die Gegenwart anderer indifferenter Gase nicht stört, so wendet man sie nicht in reiner Form an, sondern man benutzt Verbrennungsgase bzw. die Abgase von Kalköfen. Dies ist z. B. in allen Zuckerfabriken der Fall, wo große Mengen Kohlensäure bei der Saturation des Zuckersaftes gebraucht werden. Ferner werden in größtem Maßstabe Kalkofengase bei der Darstellung der Ammoniaksoda nach dem SOLVAY-Verfahren benutzt (s. Natriumverbindungen); auch ist bei gewissen Verfahren zur Gewinnung von Borax Kohlensäure erforderlich (Bd. II, 555). Zur Darstellung von Bleiweiß (Bd. II, 495) bedient man sich des Kohlendioxyds teilweise in Form von Verbrennungsgasen, teilweise benutzt man aber auch bei einigen Verfahren reine Kohlensäure; ebenso erfordert die Fabrikation von kohlensaurem Ammonium (Hirschhornsalz) nach dem *D. R. P.* 237524 von BUEB reine Kohlensäure (vgl. Bd. I, 428). Enorme Mengen, zwar nicht ganz reiner, aber doch sehr hochprozentiger Kohlensäure werden, wie bereits erwähnt, bei der synthetischen Gewinnung von Ammoniak erzeugt und im Darstellungsverfahren des schwefelsauren Ammoniaks aus Gips durch Umsetzung mit Ammoncarbonat nutzbar gemacht (Bd. I, 451). Auch bei der Destillation von Gaswasser entstehen große, meist unbenutzt entweichende Mengen von Kohlensäure (Bd. I, 358). In Hönningen wird die dort ausströmende natürliche Kohlensäure nach einem von W. FELD eingeführten Verfahren zur Umsetzung von Schwefelbarium in Bariumcarbonat und Schwefelwasserstoff (Bd. II, 105) verwendet. Das Bariumcarbonat wird auf Bariumoxyd und Bariumsuperoxyd verarbeitet, während aus dem bei der Umsetzung entstehenden Schwefelwasserstoff entweder Schwefel (s. d.) oder chemisch reine Schwefelsäure hergestellt wird.

Eine einigermaßen vollständige Aufzählung aller derjenigen Fälle, bei denen Kohlensäure in Laboratorien und Fabriken zu chemischen Umsetzungen und zur Verdrängung anderer Gase und Dämpfe benutzt wird, läßt sich hier nicht geben. Erwähnt sei die Darstellung von Salicylsäure (Bd. II, 235) aus Phenolnatrium und Kohlensäure, von Tonerde nach dem Verfahren von BAYER (Bd. I, 301), von Harnstoff aus Kalkstickstoff über das Calciumcyanamid und Cyanamid (Bd. III, 21), von Bichromat aus Chromat (Bd. III, 413), von Permanganat aus Manganat, von Methanol aus Wasserstoff und Kohlensäure, ferner die theoretisch interessante, praktisch wegen der Kosten nicht durchführbare Bildung von Oxalsäure aus Natrium und Kohlensäure. Als Beispiel einer Anwendung der Kohlensäure zur Verdrängung anderer Gase sei auf die elektrischen Blankglühöfen der SIEMENS-SCHUCKERT-WERKE hingewiesen, bei denen die Luft durch Kohlensäure entfernt werden muß, bevor der für das Verfahren erforderliche Wasserstoff in die Apparatur eingelassen werden kann. Ebenso benutzt man in den Bestrahlungsapparaturen für die Erzeugung von vitaminreicher Milch gegen Rachitis Kohlensäure zum Verdrängen jeglichen Sauerstoffs, um Geschmacksverschlechterung durch Oxydation zu vermeiden.

Die verbreitetste Anwendung findet die Kohlensäure bei der Herstellung von alkoholfreien Getränken (Bd. I, 232) und künstlichen Mineralwässern (s. Mineralwasser) und Limonaden sowie zum Ausschenken von Bier in den bekannten Bierdruckapparaten, wobei erwähnt sei, daß diese beiden Verwendungszwecke bereits von RAYDT vorgeschlagen worden sind und die gesamte Entwicklung

der Kohlensäureindustrie auf ihnen beruht. Ferner wird flüssiges Kohlendioxyd als Kältemittel in Eismaschinen (s. Bd. **VI**, 387) gebraucht, und diese Kohlensäure-Eismaschinen finden besonders dort Anwendung, wo, wie z. B. in Schlächtereien, Molkereien, Markthallen, Schokoladefabriken sowie auf Dampfschiffen, Wert darauf gelegt wird, daß bei etwaigen Undichtheiten oder Betriebsstörungen der Kältemaschine keine riechenden Gase, wie Schwefeldioxyd oder Ammoniak, in die Betriebsräume gelangen.

Kohlensäure findet ferner bei der explosionssicheren Lagerung feuergefährlicher Flüssigkeiten Anwendung (s. Bd. **V**, 275). Auch gehören hierher die verschiedenen Vorschläge, CO_2 zur Verhinderung der Selbstentzündung von Kohlenlagern zu benutzen (vgl. AUERBACH, *Ztschr. Kohlensäure* **1910**, 1; *Wchschr. Brauerei* **26**, 666). Die in der flüssigen Kohlensäure vorhandene Energie wird ausgenutzt bei den Seezeichen der Firma PINTSCH, bei den Eisenbahnsignaleinrichtungen und Läutewerken der EISENBAHN-SIGNALWERKE G. M. B. H. und bei den Signaleinrichtungen der Firma KRUPP, in deren Tyfonen Metallplatten durch Kohlensäuredruck zum Schwingen gebracht und dadurch tiefe, sehr weit hörbare Töne erzeugt werden. Auch bei einigen Handfeuerlöschvorrichtungen dient flüssige Kohlensäure als Druckmittel zum Ausspritzen der Löschflüssigkeit bzw. des Löschpulvers, z. B. bei den bekannten Totalapparaten und ähnlichen, während bei den Minimaxapparaten die Kohlensäure erst beim Inbetriebnehmen aus Säure und Bicarbonat entwickelt wird. Neuerdings wird auch die flammenerstickende Wirkung der Kohlensäure direkt zur Feuerbekämpfung, also ohne Zusatz von Löschpulver oder Löschflüssigkeit, in immer steigendem Maße benutzt. Teilweise sind hierfür transportable Vorrichtungen konstruiert worden (Polartotal), teilweise werden sie aber auch als stationäre Anlagen eingerichtet zur Bekämpfung von Bränden in chemischen Fabriken, auf Schiffen, bei Ölschaltern, Transformatoren u. s. w. (Näheres s. Feuerlöschmittel, Bd. **V**, 278).

Beim Keroslicht wird Petroleum durch flüssige Kohlensäure zerstäubt und alsdann nach Mischung mit der erforderlichen Luftmenge mit intensiver Lichtwirkung verbrannt. Die zahlreichen Vorschlage, flüssige Kohlensäure als Treibmittel in Motoren zu verwenden, haben zu technisch brauchbaren Lösungen dieses an sich außerordentlich interessanten Problems bisher noch nicht geführt (vgl. z. B. HILDEBRAND, *Ztschr. kompr flüss. Gase* **10**, 181). Es mag in diesem Zusammenhange die Tatsache erwähnt sein, daß schon 1896 LILIENTHAL bei seinen Flugversuchen eine Kohlensäureflasche zum Antrieb seines Schwingenfliegers eingebaut hatte.

P. VOGELSANG konstruierte eine Zentrifuge mit Kohlensäureantrieb zur selbsttätigen Bereitung von Eis und Schlagsahne (*D. R. P.* 205 320). Nach dem *D. R P.* 466 927 wird flüssige Kohlensäure direkt zur Kühlung eines Eisschranks (Frigator) benutzt (vgl. Feste Kohlensäure). Flüssige Kohlensäure ist auch verschiedentlich zum Aufpumpen der Luftschläuche der Automobile und Krafträder vorgeschlagen worden. In der zahnärztlichen Praxis benutzt man neuerdings mit Kohlensäuredruck betriebene Zerstäubungsapparate, Atomiseure, um sterilisierende Präparate in die Zahnbohrungen u. s. w. einzuführen. Auf dem gleichen Prinzip beruhen die Apparate zum Verspritzen von Farblösungen mittels Kohlensäure beim Färben von Lederwaren u. s. w.; s. Graphische Farben, Bd. **VI**, 59.

In Nordamerika ist ein Verfahren ausgearbeitet worden, um Sprengungen in Kohlenbergwerken mittels flüssiger Kohlensäure (Cardox-Apparat) vorzunehmen (vgl. Coal Age, Fol. **31**, 688; *Glückauf* **1929**, 793; *Chem.-Ztg.* **1929**, 730). Mittels eines im Innern starkwandiger Patronen befindlichen elektrischen Heizelements wird die flüssige Kohlensäure verdampft, wodurch eine am Boden der Patrone angebrachte Bruchplatte zerstört und die Sprengwirkung im Bohrloch ausgelöst wird.

Medizinische Anwendung findet das Kohlendioxyd in den Kohlensäurebädern, bei denen es entweder aus Carbonaten im Badewasser selbst erzeugt oder

gasförmig aus normalen Stahlflaschen oder kleinen Spezialpatronen in das Wasser eingeleitet wird (Bd. II, 56). Erwähnt sei auch, daß bei gewissen Geräten für künstliche Atmung (Pulmotor des DRÄGERWERKS, Lübeck, *D. R. P.* 386 165) neuerdings dem Sauerstoff etwas Kohlensäure aus einer besonderen Flasche beigemengt wird (in England und Amerika, in allerjüngster Zeit auch in Deutschland, wird ein solches Gemisch als Carbogen direkt in den Handel gebracht), weil eine gewisse Kohlensäurespannung im Blut nötig ist, um die Atemmuskulatur anzuregen.

Ferner wurde Kohlensäure zur Konservierung von Eiern, Fleisch, Milch, Früchten, Obstsäften und anderen leicht verderblichen Nahrungsmitteln vorgeschlagen, nachdem man eine fäulnisverhindernde Wirkung einer Kohlensäureatmosphäre in umfangreichen Versuchsreihen glaubte nachgewiesen zu haben. Derartige Arbeiten wurden schon vor längerer Zeit im mikrologischen Laboratorium des Moskauer Kommerz-Instituts von NIKITINSKY und SAGORJANSKY, ferner in Paris von LESCARDÉ ausgeführt (*Ztschr. Kohlensäure* **1914**, 877; *Eis & Kälte* **13**, 181). Neuerdings wird über die günstigen und schädlichen Wirkungen der Kohlensäure auf Früchte u. s. w. im Zusammenhang mit den Bestrebungen, feste Kohlensäure beim Transport verderblicher Waren als Kühlmittel zu verwenden, sehr viel gearbeitet, ohne daß man bisher zu endgültigen Ergebnissen gekommen ist.

Im Gemisch mit Schwefeldioxyd, gelegentlich auch ohne dieses, dient Kohlendioxyd zur Vertilgung von Ratten, besonders in Schiffsräumen (Bd. III, 568, Desinfektion).

Vielversprechende Ausblicke auf Anwendung von Kohlensäure gewähren die Vorschläge und Versuche von FISCHER und BORNEMANN, von R. KLEIN und E. REINAU (*Chem.-Ztg.* **1914**, 545), ferner von MEWES u. a. (*Ztschr. f. Sauerstoff u. Stickstoff* 1912—1914). Diese zielen dahin, CO_2 als Pflanzennährstoff zu verwenden, also z. B. durch Erhöhung des CO_2-Gehalts der Luft in Gewächshäusern eine regelrechte Kohlensäuredüngung zur Ausführung zu bringen. Die *I. G.* bringt im *D. R. P.* 502 409 die Verbrennung von mit Wasserdampf vorbehandelter Holzkohle, in der Anmeldung J 31572 feste Kohlensäure hierfür in Vorschlag.

Die A. G. F. KOHLENSÄURE-INDUSTRIE, Berlin, und E. B. AUERBACH schlagen in den *D. R. P.* 460 531 und 472 221 vor, das unterschiedliche Lösungsvermögen der flüssigen Kohlensäure für Mineralöle, Mineralölprodukte und andere Öle zur fraktionierenden Trennung derartiger Gemische auf kaltem Wege, also ohne Anwendung einer Destillation, nutzbar zu machen.

Feste Kohlensäure.

Es war bereits bei den kurzen Angaben über die physikalischen Eigenschaften des Kohlendioxyds erwähnt worden, daß aus flüssiger Kohlensäure durch Verdunsten eines Teils derselben feste Kohlensäure, Kohlensäureschnee, erzeugt werden kann. Dieses Produkt ist seit langem bekannt und hat in Laboratorien zur Erzeugung tiefer Temperaturen, besonders bevor man flüssige Luft herzustellen vermochte, häufige Anwendung gefunden. Auch die Medizin bediente sich des festen Kohlendioxyds als Heilmittel gegen gewisse Hautkrankheiten, insbesondere bei Muttermalen (vgl. Kosmetische Präparate sowie *Mercks* Jahresberichte **26**, 285; **29**, 310), und es gibt zahlreiche Vorschläge für zweckdienliche Apparate, die es dem Arzt ermöglichen, jederzeit schnell etwas Kohlensäureschnee aus einer Flasche mit flüssiger Kohlensäure zu erzeugen.

Es gibt auch bereits seit Jahrzehnten eine Anzahl von Patenten, die sich mit der Herstellung und der Anwendung von fester Kohlensäure befassen, z. B. TICHBORNE u. s. w. (*E. P.* 13648 [1891]); ELWORTHY (*E. P.* 7436 [1895]; *A. P.* 579 866); HEYL (*D. R. P.* 157 403). Diese und andere Vorschläge fanden aber keine Beachtung, sie erschienen als undurchführbare Utopien und haben keine praktische Bedeutung erlangt.

Es ist das unleugbare Verdienst der Amerikaner, daß sie mit oft bewährtem Optimismus und mit einer gewissen Phantasie sich über lang gehegte Vorurteile

hinweggesetzt und feste Kohlensäure als Kühlmittel nicht nur erneut in Vorschlag gebracht haben, sondern sie nunmehr auch tatsächlich in großtechnischem Maßstabe verwenden. Die DRY-ICE-CORPORATION OF AMERICA und andere Gesellschaften in Canada, Australien, England u. s. w. erzeugen neuerdings in ihren Werken feste Kohlensäure in Mengen von vielen *t* pro Tag. Die Arbeitsweise ist durchaus der bisher im Laboratorium ausgeübten Art nachgebildet. Man läßt flüssige Kohlensäure in einen geschlossenen Raum (im kleinen war es bisher ein Tuchbeutel) einströmen, 65—75% der Kohlensäure verdampfen gasförmig, werden abgefangen und erneut verflüssigt, während 25 bis bestenfalls 35% der Kohlensäure zu lockerem Schnee erstarren. Die Verdampfer, in welchen dieser Schnee erzeugt wird, bestehen im wesentlichen aus runden, gut gegen Wärmeeinstrahlung isolierten Behältern von 900 *mm* Durchmesser und 1500 *mm* Höhe, in die ein im Durchmesser 25 *mm* kleinerer Innenzylinder eingebaut ist. Dieser innere Zylinder wird durch ein mit einem Sieb beschwertes Stoffilter abgeschlossen. Der Schnee wird im inneren Behälter erzeugt und vom Filter oben zurückgehalten, während der gasförmig verdampfende Anteil der flüssigen Kohlensäure durch das Filter hindurchtritt, den Ringraum von oben nach unten durchstreicht und am unteren Ende austritt. Dadurch wird zwischen der eigentlichen Schnee-Erzeugungskammer und der Außenwand eine kalte Gasschicht gebildet, welche die Isolierung gegen die von außen hinzutretende Wärme erhöht. Sind 150 *kg* Schnee gebildet, so wird ein Mannloch geöffnet, der Schnee herausgeschaufelt und in hydraulischen Pressen zu Blöcken geformt. Die Blöcke haben je nach ihrem Verwendungszweck verschiedene Größe; die Dichte des derart erzeugten Trockeneises beträgt etwa 1,1; Würfel von 250 *mm* Seitenlänge wiegen also 17—18 *kg*.

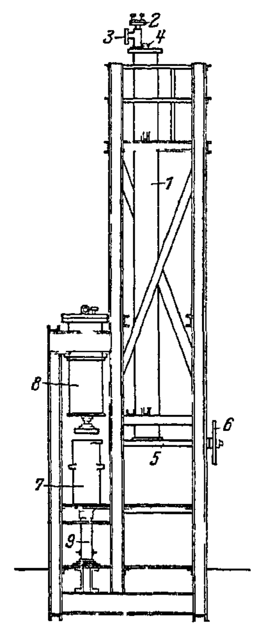


Abb. 209. Apparat zur Herstellung von Kohlensäureeis mit Presse der MASCHINENFABRIK ESSLINGEN.

Dieses verhältnismäßig primitive Darstellungsverfahren der DRY-ICE-CORP. ist in Deutschland von der MASCHINENFABRIK ESSLINGEN insofern verbessert worden, als hierbei die Handarbeit bei der Umwandlung des lockeren Schnees in feste Blöcke in Wegfall kommt. Das Verfahren, das in verschiedenen Fabriken des Inlands und des Auslands in Anwendung gekommen ist, ist aus nebenstehender Abbildung ersichtlich.

Der Apparat (Abb. 209) besteht aus einem oder mehreren Erzeugungszylindern für Kohlensäureschnee und einer hydraulischen Preßvorrichtung, die gemeinsam an einem Eisengerüst mit oberem Bedienungspodest untergebracht sind. Der Erzeugungszylinder *1* hat 300 *mm* l. W. und 5 *m* Länge und faßt etwa 250 *kg* Kohlensäureschnee. Der obere Verschlußdeckel ist mit einem Sicherheitsventil *2*, den erforderlichen Armierungen für die Zuleitung *4* der flüssigen Kohlensäure und für die Abführung *3* der expandierten kalten Gase ausgestattet, die in einem Wärmeaustauscher die zufließende Kohlensäure vorkühlen. Der untere Verschluß *5* ist beweglich und mittels Handrades *6* und Spindel verschiebbar. Das Pressen des Kohlensäureschnees erfolgt in einem besonderen Preßzylinder *7*, der leicht beweglich auf einer Platte läuft. Dieser Zylinder kann durch einige Handgriffe mit dem unteren Verschlußschieber *5* des Schneeerzeugers verbunden werden. Dadurch wird gleichzeitig mit dem Öffnen des Erzeugungszylinders durch Drehen von *6* der Preßzylinder unter diesen gezogen, und bei Erreichung der Mittelstellung fällt die Schneesäule aus *1* in den Preßzylinder *7*. Hierauf wird der untere Verschlußschieber *5* wieder vorgeschoben, er schneidet die Schneesäule ab und drückt den mit Schnee gefüllten Preßzylinder *7* vorwärts. Nach Lösung der Verbindung kommt der Preßzylinder unter die hydraulische Druckvorrichtung *8*, in welcher das Pressen des Kohlensäureschnees mit einem Druck erfolgt, der auf den Querschnitt des unteren Preßstempels bezogen etwa 75 *Atm* beträgt. Während des Pressens ruht die feste Kohlensäure auf einem unterhalb des Preßzylinders stehenden beweglichen Tisch *9*, der nach vollzogener Pressung seitlich verschoben wird, worauf der gepreßte Block nach unten durchfällt. Die fertig gepreßten Blöcke haben bei der vorbeschriebenen normalen Ausführung etwa 300 *mm* Durchmesser und wiegen bei 600—700 *mm* Länge etwa 50 *kg*, was einem *spez. Gew.* von 1,1 entspricht. Neuerdings werden auch stärker gepreßte Blöcke hergestellt.

Weitere Abänderungsvorschläge zu den bisher erwähnten Verfahrensarten erstreben bei prinzipiell ähnlicher Arbeitsweise höhere Ausbeuten bzw. niedrigeren

Kraftverbrauch, z. B. durch besondere Gestaltung der Expansionskammern, durch bestimmte stufenweise Entspannung u. s. w.; doch kann hier nicht im einzelnen darauf eingegangen werden. Nachstehend eine Zusammenstellung der hauptsächlichsten diesbezüglichen Patente bzw. Patentanmeldungen:

DRY-ICE-CORP.	*F. P.* 649 483	besondere Expansionskammer
„ „ „	„ „ 645 020	besonders hoher Druck
„ „ „	*E. P.* 298 792	„ „ „
„ „ „	*D. P. a.* D 54777	„ „ „
„ „ „	„ „ „ D 54343	hoher Druck, äußere Abkühlung
SLATE	*D. R. P.* 416 542	besonderer Arbeitsgang
„	„ „ „ 436 243	besonderer Behälter
„	„ „ „ 461 942	„ „
„	*A. P.* 1 511 306	„ „
HESSLING	*D. R. P.* 484 570	besonderer Preßkanal
„	*Schweiz. P.* 129 690	„ „
„	„ „ 128 819	Wiedergewonnenes vergastes CO_2
„	„ „ 129 689	Vorkühlung des flüssigen CO_2
„	„ „ 129 688	besondere Expansionskammer
LINDE	*D. P. a.* G 71905	besondere Druckregelung
ESCHER-WYSS	*Schweiz. P.* 131 443	Vorkühlung
„	*F. P.* 642 057	„
VIELLARD	„ „ 649 395	„
„	„ „ 649 396	„
LEJEUNE	*Öst. P. a.* A 4729	„
MARTIN	*E. P.* 300 985	besondere Verpackung
DU BOIS	„ „ 304 958	Expansionskammer
ACIDE CARBON	*F. P.* 652 094	„

Nach einem ganz anderen als den bisher beschriebenen Verfahren arbeitet die CARBA-A.-G., Bern, bzw. die ihr nahestehende MIDDEN-EUROPEEISCHE OCTROIMAATSCHAPPIJ (*Schweiz. P.* 134 733 u. 134 734; *E. P.* 314 371; *D. P. a.* M 106 356). Das CARBA-Verfahren beruht nach den Angaben der Patentschriften darauf, daß flüssige Kohlensäure in einer speziell konstruierten Nadeldüse zunächst nicht auf Atmosphärendruck, sondern nur auf den Tripelpunktsdruck 5,28 *Atm.* abs. entspannt wird. Dabei soll sich ein Teil der zur Expansion gebrachten Flüssigkeit nicht in trockenen, sondern in einen feuchten, plastischen, durch die kinetische Energie des Düsenstrahls stark zusammengeballten Schnee verwandeln, der dann bei der darauffolgenden weiteren Entspannung auf atmosphärischen Druck zu einem kompakten, spezifisch schweren Block erstarrt.

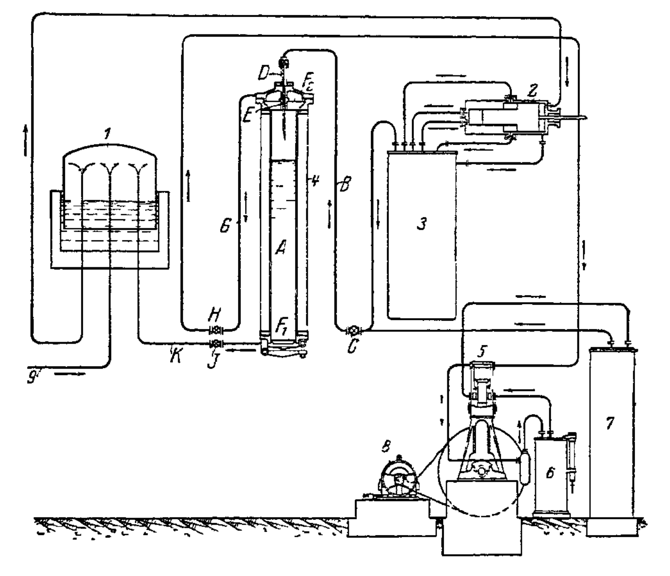


Abb. 210. Schema der Anlage zur Herstellung von fester Kohlensäure der A. G. CARBA, Bern.

1 Gasometer für CO_2-Gase; *2* 3stufiger Kompressor zur Verdichtung der CO_2-Gase; *3* Verflüssiger und Rückkühler (Tauchkondensator); *4* Trockeneiserzeuger; *5* 2stufiger Zusatzkompressor zur Wiederverdichtung der Kältedämpfe; *6* Rückkühler; *7* Kondensator zur Wiederverflüssigung; *8* Antriebsmotor; *9* reines CO_2-Gas der Erzeugungsanlage. *A* Trockeneisgenerator-Expansionsraum; *B* Flüssigkeitszuleitung zur Expansionsdüse; *C* Regulierventil; *D* LAWAL-Düse; *E* Diffusor mit Beschleuniger; F_1 und F_2 Filter (durchlässige Wände); *G* Saugleitung für das gasförmige CO_2 (Absaugung durch das obere Filter); *H* Absperrschieber; *J* Absperrschieber; *K* Leitung für das gasförmige CO_2 (Absaugung der Restgase von CO_2 durch das untere Filter).

Die Einrichtung zur Durchführung des CARBA-Verfahrens ist aus den Abb. 210 und 211 ersichtlich.

In dem stehend angeordneten, isolierten Schneegenerator *A* wird mittels der Leitung *B* flüssige Kohlensäure der Expansionsdüse *D* zugeführt und dort unter teilweiser Schneebildung entspannt, die gebildeten Dämpfe werden unter einem Druck von 5,28 *Atm.* abs durch das obere Filter F_2 der Niederdruckstufe des Schneekompressors zugeführt. Die Erhöhung auf den Verflüssigungsdruck erfolgt in 2 Stufen, derart, daß das Druckgefälle in beiden Stufen ungefähr dasselbe ist. Zur Verwirklichung des Verfahrens bedarf es einer besonders ausgebildeten Düse *D* (vgl. Abb 211) Die Expansions-Düse *4* geht unmittelbar in einen Diffusor *5 a* über In dem Düsenteil *5* wird die flüssige Kohlensäure auf eine unter dem Tripelpunkt liegende Spannung expandiert, um Schnee mit Sicherheit zu erzielen. Durch den Diffusor werden Schnee und Gas über den Tripelpunkt komprimiert, und diese Maßnahme ermöglicht, die im praktischen Betriebe auftretenden Druckschwankungen zu überwinden und die Bildung feuchten Schnees sicherzustellen. Der aus dem Diffusor ausgestoßene feuchte Schnee wird von einem Filter F_1 aufgenommen, auf dem er allmählich zu einem Blocke anwächst Ist die gewünschte Länge des Blocks erreicht, so wird der Zufluß von flüssiger Kohlensäure abgestellt, das Ventil *H* in der Leitung *G* geschlossen und dafür Ventil *J* in der Leitung *K* geöffnet Dadurch wird die Verbindung des unteren Filterraums des Schneegenerators mit der Niederdruckstufe des Hauptverflüssigungskompressors *2* hergestellt, so daß die noch unter 5,28 *Atm* abs. stehenden Gase sowie ein Teil der im Block noch enthaltenen Flüssigkeit unter Bindung der restlichen latenten Erstarrungswärme als Dampf durch den Schneeblock hindurchdiffundieren müssen und vom Kompressor abgesaugt werden. Nach Schließen des Ventils *J* kann der untere Verschlußdeckel geöffnet werden, worauf der fertige harte Eisblock langsam herausgleitet Um die ununterbrochene Fabrikation von Trockeneis zu ermöglichen, arbeitet man gewöhnlich mit zwei oder mehr Eisgeneratoren, die abwechslungsweise benutzt werden

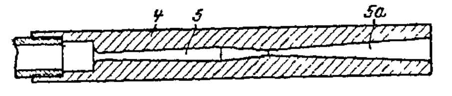


Abb. 211. Diffusor des CARBA-Verfahrens

Um Kraft zu sparen bzw. um die Ausbeute an fester Kohlensäure zu erhöhen, läßt sich naturgemäß auch das CARBA-Verfahren derart modifizieren, daß man die Drosselung in 2 Stufen vornimmt, also die Expansion zunächst nur bis zu einem Zwischendruck vor sich gehen läßt und diesen Teil der expandierten Gase direkt dem Hochdruckzylinder des Verflüssigungskompressors wieder zuführt.

In jüngster Zeit ist im *D. P. a.* A. 57640 der A. G. FÜR KOHLENSÄURE-INDUSTRIE, Berlin, ein Verfahren bekanntgegeben worden, welches anscheinend einfacher ist als dasjenige, das nach den eigenen Angaben der CARBA eben beschrieben wurde. Nach diesem Agefko-Verfahren arbeitet man ohne besondere Expansionsdüse und bei beliebig hohen, über dem Tripelpunkt liegenden Drucken; man erzeugt kein feuchtes Gemisch, und die Entspannung der über dem Eisblock lagernden flüssigen Kohlensäure erfolgt in den als Drosselelement wirkenden Spalten zwischen Eisblock und Gefäßwandung.

Sowohl nach der Arbeitsweise der CARBA als nach derjenigen der A. G. FÜR KOHLENSÄURE-INDUSTRIE kann man also nunmehr in einem einzigen Arbeitsgange ohne besondere Pressung Blöcke vom *spez. Gew.* 1,4 erzeugen, und ein derart dichtes Trockeneis weist gegenüber einem auf hydraulischem Wege weniger dicht gepreßten Produkt auf gewissen Verwendungsgebieten zweifellos Vorzüge auf. Das verringerte Volumen ermöglicht kleinere Verbrauchsgefäße, die Verdunstungszeit wird infolge der geringeren Oberfläche größer und das Produkt also länger haltbar. Quantitäten bis 20 *kg* werden in Wellkartonschachteln, die mit Hobelspänen isoliert sind, verschickt, größere Quantitäten in leichten Holzkisten, in denen der Verdampfungsverlust auf einen geringen Prozentsatz reduziert werden kann.

Verwendung von festem CO_2. Der wichtigste Vorzug der festen Kohlensäure bei der Verwendung als Kühlmittel besteht darin, daß sie bei der Verdampfung unmittelbar aus dem festen in den gasförmigen Zustand übergeht und keine flüssige Phase bildet, was bei Wassereis, besonders bei Vermischung mit Salz zwecks Erzeugung von Temperaturen unter 0^0, recht unangenehm ist. Bei der Verdampfung von 1 *kg* fester Kohlensäure von -79^0 werden 137 *Kcal.* verbraucht. Auch die kalten Gase haben noch eine Kühlwirkung, so daß die Kälteleistung bei 0^0 insgesamt 152 *Kcal.* beträgt und damit fast doppelt so groß ist als diejenige von Wassereis. Die praktische Kühlwirkung ist noch höher, da das sich entwickelnde kalte CO_2-Gas

wegen seiner geringen Wärmeleitfähigkeit eine besonders gute Isolierung bildet. Trockeneis-Haushaltungskühlschränke, wie solche z. B. die CARBA-A.-G. baut, werden mit einem Normalblock von 10 *kg* beschickt, der pro Füllung für eine Kühldauer von einer Woche ausreicht. Es kommt hinzu, daß Trockeneis ein höheres *spez. Gew.* als Wassereis hat, was eine beträchtliche Raumersparnis ermöglicht. In Nordamerika hat die Anwendung von Trockeneis bereits einen großen Umfang angenommen, so daß z. B. allein eine Fabrik in der Nähe von New York täglich 50 000 *kg* erzeugt. 80–90% des Trockeneises werden beim Versand von Rahm-Eis (ice-cream s. Milch) verwendet, wofür man bisher schwere Verpackungen für das Wassereis-Salz-Gemisch benötigte, während Trockeneis nur leichte Pappkästen erfordert, die nicht zurückgesandt zu werden brauchen. Auch andere verderbliche Lebensmittel, z. B. Fische und Fleisch – nicht aber Früchte, bei denen die Kohlensäureatmosphäre Schädigungen im Gefolge haben kann –, werden in Amerika auf teilweise sehr weiten Strecken mit Trockeneis kühlgehalten.

Dadurch, daß man nunmehr nach verschiedenen Methoden in der Lage ist, feste Kohlensäure in technisch befriedigender Weise herzustellen, sind neuerdings auch Bestrebungen wieder aufgenommen worden, dieses Produkt nicht als Kühlmittel, sondern als Ersatz für flüssige Kohlensäure zu verwenden (DEHOTTAY, *D. P. a.* D 53050; HAGSTOTZ, *D. P. a.* H 120 867; DRY-ICY-CORP., *D. P. a.* D 54352; *F. P.* 644 697; MASCHINENFABRIK ESSLINGEN, *D. R. P.* 474 133). Diese Vorschläge, die schon früher, z. B. von HEYL im *D. R. P.* 157 403, ausgesprochen wurden, bestehen im wesentlichen darin, daß man feste Kohlensäure als solche versendet und erst am Verbrauchsorte in druckfeste Behälter einfüllt, in denen alsdann die Verflüssigung vor sich geht. Der Versand und die Verwendung dieser festen Kohlensäure soll infolge Fortfalls der schweren Transportgefäße (vgl. Bd. V, 533) beträchtlich billiger sein, als bei der flüssigen Kohlensäure. Es erscheint trotzdem unwahrscheinlich, daß diese Verfahren allgemeinere Anwendung finden werden, weil diesem einzigen angeblichen Vorteil zahlreiche Nachteile, nämlich Substanzverlust auf dem Transport, schwierige Handhabung der teuren Druckgefäße beim Verbraucher, Gefahr der Überfüllung, der Erstickung u. dgl. gegenüberstehen.

Analytisches s. Gase, verdichtete und verflüssigte, Bd. V, 522.

Wirtschaftliches. Durch die dauernd anwachsende und sich ausbreitende Verwendung der flüssigen Kohlensäure, wobei aber von den oben angeführten verschiedenen Anwendungsarten auch heute noch auf die Mineralwasserfabrikation, den Bierausschank und die Kälteerzeugung etwa 90% des gesamten Verbrauchs entfallen, hat die Kohlensäureindustrie eine nicht unbeträchtliche wirtschaftliche Bedeutung erlangt, wie aus nebenstehender Tabelle ersichtlich ist.

In Deutschland bestanden vor dem Kriege etwa 30 Produktionsstätten für natürliche und 22 Produktionsstätten für künstliche flüssige Kohlensäure. Im Jahre 1928 gab es 41 Unternehmungen, welche Kohlensaure produzierten; die Zahl der im Betriebe befindlichen Einzelwerke ist erheblich größer, aber nicht genau bekannt. Etwas mehr als die Hälfte der Produktion entstammt natürlichen Quellen; der Rest wird künstlich erzeugt, u. zw. in überwiegendem Maße nach den verschiedenen Koksverfahren. Die beträchtliche Ergiebigkeit einiger Kohlensäurequellen erhellt daraus, daß allein in der Hönninger Gegend aus etwa 150 Trockenmofetten etwa 14 000 000 *kg* CO_2 gewonnen werden, von denen jedoch nur die Hälfte verflüssigt zum Versand gelangt, während die andere Hälfte in den dortigen chemischen Fabriken (Bariumcarbonat, Natriumbicarbonat u. s. w.) gasförmig verbraucht wird. Die Quelle in Herste, bei der das Gas mit einem Druck von 5 *Atm.* austritt, liefert bis zu 30 000 *kg* CO_2 in 24h. Es ist begreiflich, daß infolge solcher ergiebigen Gasvorkommen und infolge der großen Anzahl über ganz Deutschland verstreuter Fabrikationsstätten eine drückende Überproduktion vorhanden ist, zumal der Export wegen der schwierigen Frachtenverhältnisse und der im Ausland neu errichteten Fabriken nicht gesteigert werden kann, sondern im Zurückgehen begriffen ist (vgl. nebenstehende Tabelle).

Jahr	Erzeugung in Deutschland *t* flüssiger CO_2	Export *t* flüssiger CO_2
1884 . . .	122	–
1889 . . .	1 000	670
1891 . . .	3 000	660
1897 . . .	11 000	2478
1899 . . .	15 000	3618
1910 . . .	35 800	3705
1912 . . .	41 600	4400
1917 . . .	37 300	–
1918 . . .	38 000	–
1926 . . .	28 800	2003
1927 . . .	31 400	2026
1928 . . .	34 700[1]	2032
1929 . . .	36 300[1]	2071

[1] Zu dieser Menge kommen noch etwa 400–500 *t* hinzu, die von einigen kleineren Werken hergestellt wurden, von deren Produktion keine genauen Angaben erhältlich sind.

Es kommt hinzu, daß die theoretisch günstigsten Standorte der Kohlensäureindustrie und die tatsächliche Lage der meisten Quellen durchaus nicht übereinstimmen mit den günstigsten Transport- und Verbrauchsstellen. Dies wirkt sich bei der flüssigen Kohlensäure, bei der je 1 *kg* Ware ein Taragewicht von etwa 2,3 *kg* zum Verbraucher und von dort zurück zum Füllwerk, insgesamt also je 1 *kg* Ware 5,6 *kg* brutto transportiert werden müssen, besonders ungünstig aus (s. auch Bd. V, 543).

Die schwierigen Produktions- und Absatzverhältnisse in der Kohlensäureindustrie haben infolgedessen dahin geführt, daß sich die deutschen Werke zusammengeschlossen haben. Es bestehen folgende drei Vereinigungen, die ihrerseits selbst wieder gegenseitige Verpflichtungen eingegangen sind: WESTDEUTSCHES VERRECHNUNGSKONTOR, Koblenz, für den Westen; PHÖBUS BERLOWITZ, Berlin NW. 6, für den Osten; GESCHÄFTSSTELLE DES SÜDVERBANDES, Koblenz, für den Süden. Auch im Auslande, so z. B. in den skandinavischen Ländern, in Rumänien, in Polen, bestehen Kartelle, welche die Absatzgebiete, Preise, Lieferbedingungen u. s. w. regeln. Im Auslande war der Kohlensäurekonsum vor dem Kriege im Vergleich mit Deutschland verhältnismäßig gering. Die entsprechenden Mengen betrugen in:

Frankreich	12 000 *t*	Italien	1 600 *t*
Belgien	2 500 „	Nordamerika	25 000 „
Schweiz	2 000 „		

Nach dem Kriege haben sich die Verhältnisse stark verschoben, und es bestehen jetzt Fabriken in:

Belgien	5	Bulgarien	2	Vereinigte Staaten	30
Holland	3	Finnland	2	Canada	4
Österreich	6	Rußland	6	Mexiko	2
Schweiz	7	Lettland	2	Brasilien	3
Frankreich	16	Litauen	1	Chile	4
Italien	9	Tschechoslowakei	6	Uruguay	1
Polen	11	Ungarn	5	Argentinien	1
England	5	Rumänien	6	Afrika	3
Norwegen	1	Jugoslawien	4	Australien	2
Schweden	2	Spanien	7	Asien	2
Dänemark	1	Türkei	1		

Ausländische Produktionszahlen sind nur spärlich erhältlich:

Schweden produzierte	1926	1 045 *t*
	1927	1 124 „
Italien produzierte	1923	2 826 „
	1924	2 685 „
	1925	2 450 „
Griechenland produzierte	1927	2 300 „
	1928	2 200 „
Ungarn produzierte	1928	850 „
Bulgarien produzierte	1927	459 „
Tschechoslowakei produzierte	1927	1 120 .
Vereinigte Staaten produzierten	1923	23 177 „
	1925	27 089 „
	1927	31 963 „
Canada produzierte	1923	1 522 „
	1924	1 555 „
Peru produzierte	1928	48 „
Britisch-Indien produzierte	1928	1 700 „

Literatur: Außer auf das am Schlusse des Artikels über Gase, verdichtete und verflüssigte Bd. V, 544, gegebene Literaturverzeichnis sei noch auf folgende Quellen hingewiesen: E. LUHMANN, Die Fabrikation der flüssigen Kohlensäure. Max Brandt, Berlin 1904. – N. WENDER, die Kohlensäureindustrie. Max Brandt, Berlin 1901. – HUGO BAUM, Die wirtschaftliche Bedeutung und die Handelstechnik der Kohlensäureindustrie. Georg Reimer, Berlin 1911. – J. C. GOOSMANN, The Carbonic Acid Industry. Nickerson & Collins Co., Chicago 1906. – O. STILLIG, Werden und Wachsen der Kohlensäureindustrie. Festschrift. Rommenhöller, Berlin 1928. – E. KAHL, Die deutsche Kohlensäureindustrie vom Standpunkte der Standortslehre. J. C. B. Mohr, Tübingen 1921. – R. REINAU, Kohlensäure und Pflanzen. Knapp, Halle 1920. – Derselbe, Praktische Kohlensäuredüngung in Gärtnerei und Landwirtschaft. Springer, Berlin 1927. – F. BORNEMANN, Kohlensäure und Pflanzenwachstum. Parey, Berlin 1920. – H. LUNDEGARDH, Kreislauf der Kohlensäure. Fischer, Jena 1924. – R. PLANK, Amerikanische Kältetechnik. VDI.-Verlag, Berlin 1929. – R. PLANK und KUPRIANOFF, Die thermischen Eigenschaften der Kohlensäure in gasförmigem, flüssigem und festem Zustande. Verlag *Ztschr. Ges. f. Kältewesen*, Berlin 1929. *E. B. Auerbach.*

Kohlensäureester der Formel $CO(OR)_2$ spielen neuerdings als Lösungs- und Weichmachungsmittel für Celluloseesterlacke eine Rolle. Die wichtigsten Vertreter sind das Diäthyl- und das Äthylbutylcarbonat.

Diäthylcarbonat, $CO(OC_2H_5)_2$, wird dargestellt durch Behandeln von Chlorameisensäureäthylester (vgl. Bd. III, 358) mit absolutem Alkohol in Gegenwart von Dimethylanilin (*Boehringer*, *D. R. P.* 378 138) oder durch Einwirkung von

1 *Mol.* $COCl_2$ auf 2 *Mol.* Alkohol, ebenfalls in Gegenwart von Dimethylanilin und Benzol (*Boehringer, D. R. P.* 349 010). Nach dem *A. P.* 1 603 703 (INDUSTRIAL ALCOHOL Co.) wird Phosgen mit Alkohol unter Kühlung in Chlorkohlensäureester umgewandelt und dieser durch Erwärmen mit absolutem Alkohol unter Rückfluß in Diäthylcarbonat übergeführt. Das Rohprodukt wird mit Chlorcalciumlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert (LUX, *B.* **62**, 1824).

Diäthylcarbonat ist eine helle, neutrale, nicht unangenehm riechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. Kp_{760} 126,28° (techn. Produkt 120–130°). D_4^{20} 0,97–0,98. D_{15}^{15} 0,9819. F_p 30,5°. Das Produkt weist für sich allein kein spezielles Lösungsvermögen für Celluloseester auf (NOLL, *Chem.-Ztg.* **51**, 546), äußert aber im Gemisch mit Alkoholen und Estern eine ausgesprochene Lösungsfähigkeit für Nitrocellulose, Harze, trocknende Öle u. s. w., so daß der Schwerpunkt seiner Verwendung auf dem Gebiet der Herstellung von Mischlacken aus Kollodiumwolle einerseits sowie Harzen und Ölen andererseits liegt. Auch als insekticides Mittel ist das Produkt vorgeschlagen worden (INDUSTRIAL CHEMICAL Co, *A. P.* 1 559 809).

Äthylbutylcarbonat, $CO(OC_2H_5)(OC_4H_9)$, wird analog hergestellt wie der Diäthylester, so z. B. aus Chlorameisensäurebutylester und Alkohol (CHATTAWAY, SAERENS, *Journ. Chem. Soc. London* **177**, 708), durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Butylalkohol in Gegenwart von Pyridin (*I. G, F. P.* 650 100) u. s. w. Farblose Flüssigkeit. *Kp* 135–175°. Kp_{748} 168,5°. F_p 50°. D_4^{20} 0,92–0,93. Ist in jedem Verhältnis mit organischen Solvenzien mischbar und zeigt in seinem übrigen Verhalten viel Ähnlichkeit mit dem Diäthylester. Ist in der Hauptsache ein sog. Lösungsvermittler und dient in Verbindung mit Alkoholen zur Herstellung von Mischlacken.

Dibutylcarbonat, $CO(OC_4H_9)_2$. Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{745} 187,5°. CHATTAWAY, SAERENS, *Journ. Chem. Soc. London* **117**, 708.

Butyl-n-propylcarbonat $CO(OC_4H_9)(OC_3H_7)$, Kp_{755} 187,5 (ebenda).

Kohlensäureester der Glykolmonoaryläther der Formel

$$(ROCH_2CH_2O)_2CO$$

finden als schwer flüchtige Lösungs- und Weichmachungsmittel Verwendung, insbesondere der Kohlensäureester des Glykolmonophenyläthers und des Glykolmonokresyläthers (*I. G., D. R. P.* 459 311). Dargestellt werden sie durch Behandeln der Glykolmonoaryläther mit $COCl_2$ oder mit Chlorkohlensäureestern. *H. Schönfeld.*

Kohlensaure Salze s. unter den betreffenden Metallverbindungen.

Kohlenstoff, *C,* Atomgewicht 12,0, wurde im Jahre 1780 zuerst von LAVOISIER als Element angesprochen, der fand, daß die bis dahin als „fixe" oder „kreidesaure Luft" benannte Luftart eine Verbindung von Sauerstoff mit einem Element ist, das er „Carbone", Kohlenstoff, nannte und das er auch als wesentlichen Bestandteil der Kohle erkannte.

Der Kohlenstoff findet sich im freien Zustande in der Natur als Diamant, Graphit und amorpher Kohlenstoff; jedoch ist nur der Diamant als reiner Kohlenstoff anzusprechen, während der natürliche amorphe Kohlenstoff wohl zweckmäßiger als sehr kohlenstoffreiche Verbindung anzusehen ist. Die weitaus größte Menge Kohlenstoff findet sich aber auf der Erde als Kohlendioxyd und in Form von Carbonaten vor. Entsprechend einer Schätzung von H. LE CHATELIER (Leçons sur le carbone, Paris 1908, übersetzt von H. BARSCHALL, Halle 1913) sind in der die Erde umgebenden Luftschicht 800 Milliarden *t* Kohlenstoff in Form von Kohlendioxyd enthalten. Da ferner im Meerwasser ungefähr 25 *g* Kohlenstoff pro 1 m^3 in Form von Bicarbonaten enthalten sind, so berechnet sich daraus eine Menge, die 60mal größer ist als die des in der Atmosphäre enthaltenen Kohlenstoffs. Die Menge Kohlenstoff, die sich schließlich in Form von Calciumcarbonat in der Erde findet, ist 200 000mal größer als die in der Luft befindliche. Der Kohlenstoff endlich, der sich als Anthrazit, Braun- und Steinkohle in der Erde vorfindet, wird von dem Autor auf 100 Milliarden *t* geschätzt. In Verbindung mit Wasserstoff findet er sich in der Natur als Erdgas (Bd. **IV**, 481), als Erdöl (Bd. **IV**, 495) und in den Asphalten

(Bd. **I**, 639). Ferner sind alle organischen Verbindungen, alle Stoffe aus dem Tier- und Pflanzenreich Kohlenstoffverbindungen. Erhitzt man organische Verbindungen bei Luftabschluß, so besteht der Rückstand im wesentlichen aus amorphem Kohlenstoff, während die anderen darin enthaltenen Elemente, insbesondere Sauerstoff und Wasserstoff, in Form von Wasser und von flüchtigen Kohlenstoffverbindungen entweichen. Die Eigenschaften des amorphen Kohlenstoffs sind verschieden, je nach seiner Herstellung; durch starkes und langes Erhitzen erhält man Produkte, die in ihren physikalischen Eigenschaften dem Graphit immer ähnlicher werden.

Chemisch ist das Kohlenstoffatom ausgezeichnet durch seine Vierwertigkeit und durch die Leichtigkeit, mit der sich die *C*-Atome untereinander (einfach, doppelt oder dreifach) binden, beides Eigenschaften, die sich aus der Stellung des *C*-Atoms im periodischen System der Elemente herleiten und die die Existenz von mehreren hunderttausend Kohlenstoffverbindungen verstehen lassen. Die Bindung der Kohlenstoffatome untereinander geschieht entweder kettenförmig, bei den aliphatischen Verbindungen oder Methanabkömmlingen (s. Methan), oder ringförmig, cyclisch, wie z. B. beim Benzol und seinen Abkömmlingen (s. Benzol, Bd. **II**, 260). Die Feinstruktur des Kohlenstoffatoms war auf Grund der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen und der allotropen Modifikationen des elementaren Kohlenstoffs schon erkannt, noch ehe sie, wie heute, durch Röntgenanalyse bestätigt war.

Der Diamant krystallisiert in Würfeln, Oktaedern und Hexakistetraedern, oft mit gerundeten Krystallflächen und -kanten und mit krystallographischen Eigentümlichkeiten, die ihn als zur hexakistetraedrischen Klasse des regulären Krystallsystems gehörig erscheinen lassen. Das aus theoretischen Betrachtungen abgeleitete Tetraedermodell des *C*-Atoms von VAN'T HOFF ist heute durch Röntgenanalyse auch im Krystallgitter des Diamants als Grundform für die Anordnung der Atome ermittelt. Die Kohlenstoffatome liegen in den Ecken von regulären Tetraedern, und jede Tetraederecke, d. h. das dort befindliche *C*-Atom, liegt im Mittelpunkt eines anderen Tetraeders. Die Kohlenstoffatome sind also so gelagert, als ob der Diamant eine organische Verbindung, etwa wie Methan, wäre, bei der alle 4 Valenzen des Kohlenstoffs untereinander gleich sind. Die große Härte und chemische Widerstandsfähigkeit des Diamanten stehen mit dieser Feinstruktur im engsten Zusammenhange (J. BECKENKAMP, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **137**, 249, und W. A. WAHL, ebenda **146**, 201 [1925]).

Bei dem der ditrigonal-skalenoedrischen Klasse des hexagonalen Krystallsystems angehörenden Graphit liegen die *C*-Atome des Krystallgitters in den Ecken einer 3seitigen Pyramide, deren Spitze und Basis in je einer Ebene liegen, diese Ebene geht durch die Mitte von je 3 Rhomboederflächen. So entstehen parallel übereinandergeschichtete Platten von atomarer Dicke, in denen die Atome so angeordnet sind, daß jedes *C*-Atom in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks von 3 anderen Atomen umgeben ist. Aus der geringeren Dichtigkeit der Atompackung im Graphitgitter erklärt sich die geringe Härte des Graphits im Gegensatz zum Diamanten; die flächenhafte Anordnung der Atome bedingt die schuppenförmige Makrostruktur des Graphits und die leichte Verschiebbarkeit der Teilchen gegeneinander (Schmierfähigkeit). Zugleich aber ist der Graphit auch weniger widerstandsfähig gegen chemische Reagenzien als der Diamant; so entsteht aus dem Graphit durch Kaliumchlorat und *konz.* Salpetersäure neben anderen Oxydationsprodukten die in ihrer Struktur wohlbekannte Mellitsäure, $C_6(CO_2H)_6$. Da nicht angenommen werden kann, daß bei einem solchen starken chemischen Eingriff ein so verwickelter Stoff, wie die Mellitsäure, sich neu bilden kann, so muß also der Kohlenstoffsechsring schon im Graphit vorhanden sein, eine Auffassung, die man sich bereits gebildet hatte, noch ehe sie durch die Röntgenanalyse bestätigt war. Ist der Diamant gewissermaßen der Grundtypus der kettenförmigen Verbindungen, so stellt der Graphit den Grundtypus der cyklischen *C*-Verbindungen dar, da bei ihm in den Ebenen von jedem *C*-Atom 3 gleichwertige Valenzen ausgehen, die sich mit den nächsten *C*-Atomen zu einem Sechsring verketten, wie beim Benzol und seinen Abkömmlingen. – Nach W. A. ROTH gibt es 2 Modifikationen des Graphits, die als α- und β-Graphit bezeichnet werden.

Der amorphe Kohlenstoff, dessen Existenz eine Zeitlang bestritten wurde, scheint doch zu bestehen; denn je nach der Vorbehandlung wurden Röntgendiagramme erhalten, die teils auf krystalline, teils auf nichtkrystalline Struktur hinweisen (RUFF, 1925). W. A. ROTH glaubt auch aus der von ihm ermittelten Verbrennungswärme einer sehr reinen Glanzkohle (s. u.), die von der des Diamants und Graphits wesentlich abweicht, auf eine selbständige amorphe Modifikation schließen zu können.

Neben den Verbindungen, bei denen 6 *C*-Atome ringförmig verkettet sind, sind aber auch 3-, 4- und 5gliedrige und in neuerer Zeit darüber hinaus vielgliedrige cyklische Verbindungen mit 7–29 *C*-Atomen gefunden und z. B. Polymethylenketone vom Zehner- bis Achtzehnerring synthetisch gewonnen worden (RUZICKA). Die Spannungstheorie von BAEYER (*B.* **18**, 2277 [1885]; **23**, 1272 [1890]), die eine Anordnung der einzelnen Ringglieder der cyklischen Verbindungen in einer Ebene fordert, ist durch die Auffindung dieser hochgliedrigen Kohlenstoffringe wesentlich abgeändert worden. Denn nach der BAEYERschen Theorie hätten die hochgliedrigen Ringverbindungen, zum Teil wenigstens, unbeständige Stoffe sein müssen. RUZICKA hat aber gezeigt, daß sie in ihrer Beständigkeit sich nicht von den 5- und 6gliedrigen Ringverbindungen unterscheiden (SACHSE, *B.* **23**, 1363 [1890]; NOLD, *Chem.-Ztg.* **29**, 174 [1905]; MOHR, *Journ. prakt. Chem.* **98**, 321 [1918]; **107**, 391 [1924] und vor allem RUZICKA und seine Schüler, *Helv. chim. Acta* **9**, 499 [1926]). Auch für gewisse bicyklische Ringverbindungen, das sind Verbindungen, in denen 2 Kohlenstoffsechsringe miteinander verkoppelt sind, wie beim Naphthalin, ist die BAEYERsche Spannungstheorie in ihrer alten Form nicht mehr haltbar, wie neuerdings namentlich durch die Arbeiten von W. HÜCKEL über cis- und trans-Dekalin (*A.* **441**, 1 [1925]) und über cis- und trans-β-Dekalon (*A.* **451**, 109, 132 [1927]) festgestellt werden konnte.

Neben die tetraedrische Lagerung der Kohlenstoffvalenzen kann auch eine pyramidale treten, wie schon LE BEL und VAN'T HOFF betont hatten und wie MARK und WEISZENBERG (*Ztschr. techn. Phys.* **17**, 301) am Pentaerythrit, $C(CH_2 \cdot OH)_4$, dargetan und durch Röntgenanalyse festgestellt haben. Das *C*-Atom liegt hier nicht zentral im Tetraeder, sondern an der Spitze einer 4seitigen Pyramide, und die 4 Substituenten liegen an den 4 anderen Ecken der Pyramide symmetrisch zum *C*-Atom.

Kohlenstoff ist praktisch unschmelzbar; erst bei der Temperatur des elektrischen Flammbogens oder im MOISSANschen elektrischen Ofen tritt direkte Verdampfung ein. CROOKES berechnete den *Schmelzp.* zu 4400⁰ abs. O. LUMMER will einen flüssigen Zustand des Kohlenstoffs beim Brennen von Bogenlampen bei verringertem Druck (etwa $^1/_2$ *Atm.*) beobachtet haben (vgl. O. LUMMER, Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur, Braunschweig 1914; daselbst auch die Literatur über Schmelzversuche des Kohlenstoffs). Hierher gehören auch die Versuche, Kohlenstoff unter Druck zu schmelzen, von RYSCHKEWITSCH (*Ztschr. Elektrochem.* **27**, 445). Die Angaben von LUMMER und RYSCHKEWITSCH werden jedoch von LA ROSA (*Chem. Ztrlbl.* **1918**, II, 9), von VAN LIEMPT und von C. H. ALTERTHUM (*Ztschr. techn. Phys.* **6**, 540 [1925]) angezweifelt. Immerhin besteht ein *D. R. P.* 430671 der *I. G.*, wonach die Verflüssigung von Kohlestäben — die ja aber kein reiner Kohlenstoff sind — mittels elektrischen Stromes von hoher Stromstärke möglich sein soll.

Kohlenstoff löst sich nur in den Metallen *Fe, Ag, Au, Pt, Ni, Co* unverändert auf. Das wichtigste Lösungsmittel ist das Eisen, mit dem er sich zwar teilweise verbindet, aber auch zum Teil wieder unverändert abscheidet, u. zw. als Graphit. Die Gleichgewichte *Fe—C* sind für die Eisenindustrie von großer Wichtigkeit (s. Bd. **IV**, 140). Mit zahlreichen anderen Metallen sowie mit Bor und Silicium verbindet sich Kohlenstoff zu Carbiden (s. Bd. **III**, 99).

Mit Wasserstoff liefert er im elektrischen Flammbogen Acetylen, bei niederer Temperatur Methan. Von den Halogenen reagiert nur das Fluor mit den 3 Modifikationen des Kohlenstoffes unter Bildung von Tetrafluorkohlenstoff (unter Verwendung von Ruß erfolgt die Vereinigung bei gewöhnlicher Temperatur). Mit Sauerstoff entstehen Kohlenoxyd (s. Bd. **VII**, 584) und Kohlendioxyd (Bd. **VII**, 588). Durch Erhitzen von Kohle im Schwefeldampf entsteht Schwefelkohlenstoff. Mit Stickstoff verbindet sich Kohlenstoff nicht direkt; wohl aber entsteht bei Gegenwart von Wasserstoff Blausäure (s. Bd. **III**, 469).

Der Unterschied der verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffes zeigt sich besonders in ihren physikalischen Eigenschaften.

	Diamant	Graphit	Holzkohle
Spez. Gew.	3,51	2,2—2,6	1,4—1,9
Spezifische Wärme	0,1128	0,1604	0,1935
Entflammungstemperatur in reinem Sauerstoff	800—850⁰	690⁰	345⁰

Im folgenden sind die 3 verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffes, 1. Diamant, 2. Graphit, 3. amorpher Kohlenstoff, beschrieben.

1. Diamant. Im Jahre 1675 stellte NEWTON die Hypothese auf, daß der Diamant wie Kohle brennbar sein müsse. Versuche hierüber machte 1694 und 1695 die Accademia del Cimento in Florenz, deren Mitglieder AVERANI und TARGIONI Diamanten der Wirkung eines sehr starken Kohlenfeuers oder eines großen Brennspiegels aussetzten und dabei beobachteten, daß die Diamanten hierbei immer kleiner wurden und schließlich verschwanden, ohne vorher zu schmelzen. LAVOISIER wies 1772 nach, daß der Diamant nur bei Gegenwart von Luft verbrennt und sich hierbei in ein Gas verwandelt, das Kalkwasser ebenso trübt wie das bei der Gärung entstehende. Einige Jahre später (1797) zeigte TENNANT, daß dieses Gas Kohlendioxyd ist und daß eine gleich große Gasmenge beim Verbrennen der dem Diamanten an Gewicht gleichen Menge reinen Kohlenstoffes entsteht. DAVY bestätigte diese Angaben 1816 und wies nach, daß beim Verbrennen von Diamanten kein Wasser auftritt, und DUMAS und STAS zeigten 1841, daß der Diamant reiner Kohlenstoff ist; die Aschenmenge betrug bei farblosen Krystallen nur 0,05—0,2%. Sie bestand aus Kieselsäure

und Eisenoxyd. Während Diamantsplitter sich beim Erhitzen in der Luft erst bei ungefähr 900° entzünden, verbrennt feinster Diamantstaub auf Platinblech schon über einer Spiritusflamme fast augenblicklich unter lebhaftem Aufglühen. Die von LAVOISER und JAQUET gemachte Angabe, daß der Diamant durch starkes Erhitzen in Graphit übergeführt werden kann, war durch die Versuche von DOELTER (*Wiener Akad. Ber.* **120**, 161) fraglich geworden, wird aber von W. A. ROTH (*Ztschr. angew. Chem.* **41**, 274 [1928]) bestätigt. Schmelzender Salpeter oxydiert Diamant verhältnismäßig leicht, und von Chromsäuregemisch wird er bei 180—230° leicht angegriffen. *Konz.* Schwefelsäure, Flußsäure, rauchende Salpetersäure, ein Gemenge von Natriumchlorat und Salpetersäure, ferner Kalilauge sind dagegen ohne Einwirkung.

Der Diamant zählt zu den bestkrystallisierten Mineralien, u. zw. besitzt meist jeder einzelne Stein regelmäßig ausgebildete Flächen (Krystallformen s. o. S. 606). Eigentümlich sind die sog. Bortkugeln, bei denen eine große Anzahl kleiner Krystalle zu regelmäßigen runden Kugeln verbunden sind, die an ihrer Oberfläche zahllose kleine Spitzen zeigen. Bort im technischen Sinne ist die Bezeichnung für alle Diamanten, die wegen schlechter Farbe, mangelnder Durchsichtigkeit oder anderer Fehler nicht geschliffen werden. Hierzu zählt auch der derbe, krystallinisch körnige Diamant, der Carbonado, der in Brasilien vorkommt, und seiner besonderen Härte wegen für technische Zwecke sehr gesucht ist; W. A. ROTH hält ihn für Diamant, der von amorphem Kohlenstoff durchsetzt ist.

Die Größe der Diamanten schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen. Die kleinsten im Handel vorkommenden Steine haben weniger als 1 *mm* Durchmesser; man findet Steinchen mit 0,25—0,3 *mm* Kantenlänge und mit einem Gewicht von $^1/_{32}$ Karat (1 Einheitskarat = 0,2 *g*). Je größer die Steine, desto seltener sind sie, und die größten und wertvollsten haben daher besondere Namen erhalten. Um sich ein ungefähres Bild von der Größe der verschieden schweren Diamanten zu machen, sei erwähnt, daß die Kantenlänge von oktaedrischen Diamantkrystallen im Gewicht von 1 Karat etwa 5 *mm*, 10 Karat etwa 11 *mm*, 100 Karat etwa 24 *mm* und 1000 Karat etwa 50 *mm* beträgt.

Der größte in der letzten Zeit aufgefundene Diamant ist der aus der Premiermine in Südafrika stammende Cullinan, der ein Rohgewicht von 3024 Karat, etwa 620 *g*, hat.

Das *spez. Gew.* des Diamanten ist 3,514. Er ist der härteste aller künstlichen und natürlichen Stoffe. Auf dieser großen Härte beruht nicht nur seine technische Anwendung (s. d. S. 610), sondern auch seine Verwendbarkeit als Schmuckstein. Sie ist die Ursache, daß der geschliffene Stein beim Tragen weder seine scharfen Kanten und Ecken verliert, noch der durch die Politur erzeugte Glanz verschwindet. Die Verbrennungswärme beträgt 7873 *Cal.* pro 1 *g*, während sie für α-Graphit (*spez. Gew.* 2,26) 7832 *Cal.*, für β-Graphit (*spez. Gew.* 2,22) 7856 *Cal.* und für amorphen Kohlenstoff (*spez. Gew.* 1,86) 8148 *Cal.* pro 1 *g* beträgt (W. A. ROTH). Der Diamant ist für Röntgenstrahlen sehr durchlässig, und dieses Verhalten kann nach DOELTER zur Unterscheidung des Edelsteines von Imitationen dienen. Radiumstrahlen rufen bei vielen Steinen lebhafte Fluorescenz, aber nur geringe Farbveränderung hervor. Die Farbe des Diamanten variiert durch alle Töne der Farbenskala vom absoluten Farblos bis zum tiefsten Schwarz. Wodurch die Färbung hervorgerufen wird, ist nicht sicher festgestellt. $^1/_4$ der bis jetzt gefundenen Diamanten ist farblos, ein weiteres Viertel ist schwach und der Rest mehr oder weniger stark gefärbt. Diamantpulver ist grau bis schwarz, u. zw. umso dunkler, je feiner es ist.

Vorkommen. Diamanten wurden in allen 5 Erdteilen gefunden, jedoch scheidet Europa für die Gewinnung aus, da nur der Ural einige wenige Steine geliefert hat, und auch die in Australien in neuerer Zeit aufgefundenen Mengen Diamanten sind sehr gering. Am längsten bekannt sind, nach dem ausgezeichneten Werk von BAUER-SCHLOSSMACHER, Edelsteinkunde, dessen Angaben hier zum Teil wiedergegeben werden, die Diamanten von Asien. Die altberühmten, reiche Schätze liefernden, aber jetzt völlig erschöpften ostindischen Lagerstätten sind wahrscheinlich schon in den

frühesten Zeiten ausgebeutet worden. An das ostindische Vorkommen schließt sich das auf der Insel Borneo an, dessen Ergiebigkeit immer nur gering war. In Amerika sind die im Anfang des 18. Jahrhunderts in Brasilien aufgefundenen Diamantfelder berühmt geworden; besonders die Vorkommen in den Provinzen Minas-Geraes und Bahia haben große Ausbeuten ergeben und den Ersatz für die im Laufe der Zeit immer spärlicher gefundenen indischen Diamanten gebildet. In neuerer Zeit ist in Britisch-Guayana die Ausbeute an Diamanten wieder etwas gestiegen, so daß sie 1923 fast 30% der Ausfuhr dieses Landes ausmachte.

Weitaus die größte Bedeutung für die Diamantgewinnung kommt seit Ende der Sechzigerjahre (1867) des vorigen Jahrhunderts Afrika zu. Die ältesten Fundstätten liegen in Südafrika, im Norden der Kapkolonie, in dem Teil, der als Griqualand bezeichnet wird, ferner im Oranjestaat und in Transvaal. An verschiedenen Stellen finden sich Vulkanschlote, „pipes“, welche senkrecht in die Tiefe gehen und einen Durchmesser bis zu 600 *m* haben. Sie sind oben erfüllt mit einem Tuff, dem Umwandlungsprodukt eines in der Tiefe vorhandenen harten Eruptivgesteins (Kimberlit). Der obere Teil des Trichters hat sich durch Verwitterung meist gelblich gefärbt, „yellow ground“, der untere Teil ist von grüner oder bläulichgrüner Farbe, „blue ground“. In dem blue ground finden sich zahlreiche Mineralien, wie z. B. Granat, Topas, Zirkon, Smaragdit, Chromdiopsid, Biotit und als wertvollstes Diamant. Der Diamantgehalt ist verschieden und betrug an der reichsten Grube (Kimberleygrube) $^1/_{2\,000\,000}$ des ganzen Gesteins, sinkt aber in anderen abbauwürdigen Gruben auf $^1/_{40\,000\,000}$. Im ehemaligen Deutsch-Südwestafrika wurden die ersten Diamanten 1908 an der Bahnlinie Lüderitzbucht-Keetmanshoop im Wüstensand gefunden; die Produktion betrug im Jahre 1928 593 136 Karat, das sind 21% der südafrikanischen Gesamterzeugung. Im Jahre 1909 wurden am Vaal-Fluß im Südwesten von Transvaal große Diamantenfelder auszubeuten begonnen, die die Diamanten im Flußalluvium führen. 1916 kamen die Funde im Rouxville-Distrikt dazu, und im Jahre 1926 wurden die überreichen Diamantenfelder im Norden von Lichtenburg in Angriff genommen, wo allein in der zweiten Hälfte des Jahres 1926 für mehr als 60 Million. RM. Alluvialdiamanten gefördert wurden. Bei Port Nolloth und an der ganzen Küste, von der Mündung des Oranje-Flusses bis zum Green-Fluß, in Klein-Namaqualand, auf eine Erstreckung von etwa 350 *km*, wurden 1927 von deutschen Prospektoren in einer mio-pliozanen Meeresterrasse und in den Flußterrassen des Oranje-Flusses zahlreiche hochwertige Diamanten von vorzüglicher Qualität und zum Teil von einer für Alluvialdiamanten ungewöhnlichen Größe gefunden. Allein beim Prospektieren wurden 11 420 Karat im Werte von 3 080 000 RM. erzielt; darunter ein blauweißer Stein von 71,5 Karat, der für 160 000 RM verkauft wurde, ein Preis, der vorher noch nie für einen südafrikanischen Alluvialdiamanten erreicht wurde. – Die alluvialen Diamanten sind fast alle mehr oder weniger gerundet und abgeschliffen, denn sie sind offenbar vom gleichen Ursprung wie die Diamanten des blue ground, durch Gesteinsverwitterung bloßgelegt, abgetragen und von den Flüssen weithin transportiert bis zur Meeresküste, dort von Meeresströmungen noch an der Küste entlang weiter verfrachtet und gerundet. Rissige Steine sind bei dieser Verfrachtung zertrümmert und zerstört worden, während die guten Steine erhalten blieben. So erklärt es sich, daß die Alluvialsteine im allgemeinen von besserer Qualität sind als die Pipe-Diamanten. Alluvialdiamanten werden in Afrika, auch im belgischen Kongostaat, in Angola und an der Goldküste gefunden und in den Handel gebracht.

Die Gewinnung der Diamanten geschah früher ähnlich wie die Goldwäscherei. Das diamantführende Material wurde in Fässern mit Wasser geschlämmt, wobei der feine Schlamm weggewaschen wurde. Die Rückstände wurden auf Tischen ausgebreitet und die darin befindlichen Steine ausgelesen. In den modernen Betrieben am Kap erfolgt das Waschen und Auslesen auf mechanischem Wege. Der heute meist unter Tag durch tiefe Schächte und Stollen geförderte „blue ground“ ist sehr fest und wird vor dem Schlämmen auf „floors“ aufbereitet, indem er je nach seiner Härte während 1–12 Monaten der Wirkung der Atmosphärilien ausgesetzt wird, wodurch Verwitterung erfolgt. Hierauf wird das gelblich gewordene Material in Steinbrechern zerkleinert und in Zentrifugen geschlämmt, wobei die leichteren Bestandteile, etwa 99%, mit dem Wasser abfließen, während der Diamant und die schweren Bestandteile gegen die Peripherie geschleudert werden. Der Rückstand, der etwa 1% des in Arbeit genommenen „blue ground“ beträgt, wird gesiebt, und aus dem Gesiebsel werden die Diamanten ausgelesen. Auch die Aufbereitung der Diamanten führenden Alluvionen geschieht heute fast ausschließlich auf mechanischem normalen Wege, in Separiertrommeln (Bd. I, 775, Abb. 257) und Zentrifugen. Die letzte Trennung geschieht auf Schütteltischen (Bd. I, 787), welche mit Fett bestrichen sind und nur die Diamanten und Pyrite infolge ihrer absoluten Trockenheit festhalten, während das taube Gestein abgestoßen wird.

Künstliche Herstellung des Diamanten s. Edelsteine, künstliche, Bd. IV, 122.

Handelsgebräuche. Von den gefundenen Diamanten sind nur ungefähr 5% fehlerlos und weisen das durch starke Dispersion des einfallenden Lichtes verursachte Funkeln, „Feuer“, auf. Der Rest hat allerlei Fehler, wie Einschlüsse von

dunkelgefärbten Teilchen, Flocken, Federn, kleine Risse und allerlei Färbungen. Nach Reinheit, Durchsichtigkeit und Farbe unterscheidet man Steine ersten, zweiten und dritten Wassers. Von den wichtigen Handelssorten seien nachstehende erwähnt:

Crystals oder Glassies, vollkommene Oktaeder, farblos oder beinahe farblos. Rundstones, Krystalle mit gewölbten Flächen. Yellow clean stones, gelbe Steine. Mêlée, wichtigste Sorte, besteht aus farblosen, gelblichen und sogar oft braunen Steinen, die im Durchschnitt nicht über $1^1/_2-1^3/_4$ Karat wiegen. Kleines Mêlée geht bis $^1/_{20}$ Karat herab. Cleavage setzt sich aus Bruchstücken, gefleckten Krystallen, Zwillingen zusammen, die vor dem Schleifen gespalten werden müssen. Parcels inferior, schlechte gelbe und braune Stücke, die nicht mehr geschliffen, sondern nur auf Schleifpulver verarbeitet werden. Boarts sind unreine Steine für technische Zwecke und ebenso die Carbonados (s. S. 608), die ausschließlich aus Brasilien stammen.

Verwendung. Der Diamant wird in einer Fassung entweder als Schmuckgegenstand oder als technisches Werkzeug gebraucht. Für erstere Verwendungsform wird er mittels seines eigenen Pulvers (Diamantbort, Bort) geschliffen, wodurch seine optischen Eigenschaften erst zur Geltung kommen. Zur Erzielung höchster Glanz- und Farbenwirkung ist eine ganz bestimmte Lage der Flächen und Größe der schneidenden Winkel zu wählen, die an den Diamantschleifer hohe Anforderungen stellt, namentlich auch deshalb, weil die von Natur gegebene Form des Steines zu berücksichtigen und das Gewicht möglichst wenig zu verringern ist. Rein wissenschaftlich ist dieses Problem von A. JOHNSEN behandelt (Sitzungsber. d. Preuß. Akademie der Wissensch. 23, 392, 1926), für die Praxis von S. RÖSCH (Goldschmiedekalender 1930). Für technische Zwecke wird meist von der großen Härte des Diamanten Gebrauch gemacht. Zum Glasschneiden dienen Steine, die von 2 krummen Krystallflächen gebildete, gebogene, nicht zu stumpfe Kanten besitzen. Die Kante dringt, wenn sie parallel der Richtung liegt, in der der Diamant über das Glas hinbewegt wird, wie ein Keil ungefähr $^1/_{10}$ *mm* tief in das Glas ein und treibt die oberflächliche Schicht auseinander. Spitze Diamantsplitter reißen oberflächlich Glasteile weg, bilden eine Rinne, längs welcher das Glas nicht weiter springt. Boartstücke und Carbonados dienen ferner als Gesteinsbohrer, als Besatz für die vertikal rotierenden runden Schneidescheiben, die zum Durchschneiden harter Steine gebraucht werden, als Lager für Präzisionsinstrumente und als Ziehsteine für Drähte aus Edelmetallen (s. Glühlampen, Bd. V, 786).

Wirtschaftliches. Die bisherige Gesamtförderung der Welt an Rohdiamanten seit der Gewinnung in Indien, bis 1926 einschließlich, wird nach M. MEISNER (Weltmontanstatistik, herausgegeben von der Preußischen geologischen Landesanstalt, Verlag Ferd. ENKE, Stuttgart 1929) wie folgt geschätzt (s. nebenstehende Tabelle).

Land	Menge 1000 Karat	Wert Million. Goldmark
Südafrika	105 000	5100
Früheres Deutsch-Südwestafrika	8 000	400
Übriges Afrika	5 500	250
Brasilien	17 000	600
Indien	2 000	150
Sonstige Länder	2 500	200
Zusammen . .	140 000	rund 7000

Während bis in das 18. Jahrhundert hinein für die Versorgung des Diamantenmarktes nur Indien und allenfalls noch Borneo in Betracht kamen, ist heute Afrika derjenige Erdteil, der die Hauptmasse dieses Edelsteins liefert. Daneben haben nur noch Brasilien und Britisch-Guayana eine gewisse Bedeutung für den Diamantenmarkt. Die Tabelle S. 611 gibt ein ungefähres Bild über Bedeutung und Entwicklung der einzelnen Fundstätten in den letzten Jahren.

Die Gesamtwelterzeugung an Diamanten beträgt in guten Jahren etwa 5 Million. Karat, das sind 1000 *kg* oder 1 *t*. Die Aufnahmefähigkeit der Welt für Diamanten wird für die letzten Jahre auf einen Wert von 240 Million. RM. an Rohsteinen geschätzt. Durch den Schliff wird der Wert der Steine oft vervielfacht.

Diamantgewinnung der wichtigsten Länder in Karat nach M. MEISNER, Montanstatistik, und HOFFMANN, Ztschr. f. prakt. Geologie 38, 62.

Land	1913	1923	1925	1926[1]	1928
Südafrika (Kapland, Transvaal, Oranjestaat)	5 163 147	2 580 095	2 430 128	3 217 967	3 466 364
Früheres Deutsch-Südwestafrika	1 570 000	433 429	514 956	683 024	593 137
Kongostaat	15 515	414 952	883 903	396 379	?
Angola	–	94 478	126 575	156 000	237 473
Goldküste	–	23 342	77 314	152 148	?
Indien	116	115	48	?	?
Britisch-Guayana	10 872	214 474	182 895	?	?
Brasilien	174 066	138 280	27 000	44 000	?

[1] Die Zahlen sind hier zum Teil geschätzt; sie können bei der Unsicherheit in der Edelsteinstatistik nur eine ungefähre Vorstellung geben.

Die Hauptabnehmer für Diamanten sind die Vereinigten Staaten von Nordamerika, die ungefähr $^3/_4$ der gesamten Edelsteinerzeugung der Welt (85% davon sind Diamanten) aufnehmen. Seit dem Weltkriege ist denn auch New York der Hauptedelsteinmarkt der Welt geworden. Das Geschäft in Rohdiamanten ist aber so gut wie ausschließlich englisches Weltmonopol; es wird geregelt durch ein Syndikat, das unter starker Mitwirkung der Regierung der Südafrikanischen Union einer für den Diamantenhandel gefährlichen Überproduktion durch Einschränkung der Erzeugung vorbeugt und den Diamantengesellschaften und -schürfern eine bestimmte Quote am Absatz des Syndikats sichert. Die Hauptbeteiligten an dem südafrikanischen Diamantensyndikat sind zunächst vier große Gesellschaften, nämlich: DE BEERS CONSOLIDATED MINES, NEW JAGERSFONTEIN MINING AND EXPLORATION CO., PREMIER (TRANSVAAL) DIAMOND MINING CO. und CONSOLIDATED DIAMOND MINES OF SOUTH WEST AFRICA. Dazu kommen die Kleinschürfer im Lichtenburgdistrikt und die südafrikanische Regierung, die am Ostufer des Oranjeflusses in Namaqualand abbaut. Mit den Produzenten in Angola, im Kongo und an der Goldküste hat das Syndikat sich gleichfalls verständigt. Das Syndikat verkauft nur an die Schleifereien. Da die großen Diamantgesellschaften von ihrem Gewinn 60% an die Südafrikanische Union abgeben müssen, dazu noch Einkommensteuer und eine zehnprozentige Ausfuhrabgabe für Diamanten zu zahlen haben, so stellt die Diamantenindustrie für die Südafrikanische Union eine glänzende Einnahmequelle dar, die ihr im Jahre 1925/26 1 673 000 £ brachte. So wird auch leicht verständlich, daß es der südafrikanische Staat durch seine Gesetzgebung verstanden hat, die Diamantenerzeugung der Nachfrage nach Diamanten nach Möglichkeit anzupassen. Die reichen Funde von Alluvialdiamanten (Verhältnis der Gewinnung von Pipediamanten zu Alluvialdiamanten 1926: 2 409 637 Karat : 1 491 353 Karat; 1928: 2 258 182 Karat : 1 801 319 Karat), namentlich die an der Mündung des Oranjeflusses und südlich davon an der Alexanderbucht, nötigten das Diamantensyndikat zu starken Einschränkungen in der Diamantengewinnung und die südafrikanische Regierung zum Verbot des Prospektierens. Die Weltwirtschaftskrise der letzten Jahre führte dazu noch zu einer Absatzkrise, infolge deren die südafrikanische Diamantenerzeugung im Jahre 1929 um 711 644 Karat im Werte von 6 Million. £ gegenüber dem Jahre 1928 zurückging. Die Diamantenschleifereien in Amsterdam, Antwerpen, in Deutschland (Hanau und Idar-Oberstein) und vor allem auch die neuen Schleifereien in Südafrika sind von dieser Krise schwer betroffen und zum Teil stillgelegt worden.

Die Preise der Rohsteine schwanken je nach der Güte. Die südafrikanischen Rohsteine erzielen z. Z. (1930) im Durchschnitt etwa folgende Preise je Karat: Alluvialdiamanten aus Namaqualand 250 RM.; Kimberleysteine (Pipediamanten) 50–70 RM.; die kleinen Steine von Lüderitzbucht 50 RM.; Premiermine- und Lichtenberg-Diamanten 25–30 RM.; Kongodiamanten 8 RM.

Geschliffene Steine kosten z. Z. etwa 1000 RM. für einen Karatstein „vom reinsten Wasser", doch werden für schöne Steine derselben Größe in Amerika Liebhaberpreise von 2800 RM und bei ausgesuchtesten Steinen mit besonders gutem Schliff bis zu 30 000 RM bezahlt.

Für bergmännische Bohrzwecke werden etwa 5000–10 000 Karat, an Industriediamanten im ganzen etwa 1,5–2 Million. Karat jährlich im Werte von etwa 300–400 Million. RM verbraucht.

Literatur: BAUER-SCHLOSSMACHER, Edelsteinkunde, 3. Aufl., Leipzig 1930. – C. DOELTER, Mineralchemie, Bd. I. – A. EPPLER, Die Schmuck- und Edelsteine, Stuttgart 1912. – A. VON FERSMANN und V. GOLDSCHMIDT, Der Diamant, eine Studie, Heidelberg 1911 (Krystallographie des Diamants). – HOFFMANN, Ztschr. f. prakt. Geologie 38, 63. – E. KAISER, Die Diamantenwüste Südwestafrikas, 2 Bde. Verlag Dietr. Reimer, Berlin 1926. – Montanstatistik 1929, Verlag Enke, Stuttgart. – W. A. ROTH, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 273. – J. R. SUTTON, Diamond. Thomas Murby & Co., London 1928.

L. Doermer.

2. *Graphit.* Zumeist zeigt der in der Natur vorkommende Graphit ein blättriges, schuppiges oder faseriges Gefüge ohne deutliche Krystallstruktur. Die Untersuchung von Graphitpulver nach dem Röntgenstrahlenbeugungsverfahren ergab, daß der Graphit dem trigonalen Krystallsystem zugehört. Sein Einheitsrhomboeder ist im Vergleich zum Diamant nach der einen Achse gezerrt (s. o.). Die Farbe wechselt von

tiefschwarz bis stahlgrau mit metallischem Glanz. Die Härte ist sehr gering; die besseren Graphitsorten fühlen sich fettig an, weil beim Reiben mit dem Finger die einzelnen weichen Schüppchen leicht aufeinander gleiten.

Die Dichte der Graphite von den verschiedenen Fundorten beträgt 2,2–2,3; der lineare Ausdehnungskoeffizient ist bei Zimmertemperatur $4-8 \cdot 10^{-6}$, die Wärmeleitung etwa 0,012. Die elektrische Leitfähigkeit ist bei den verschiedenen Proben ziemlich verschieden gefunden worden, z. B. bei 0° zu 290–3850 (in reziproken Ohm für den Zentimeterwürfel). Mit der Temperatur steigt die elektrische Leitfähigkeit; sie betrug z. B. für einen bestimmten Ceylongraphit bei 21° 300, bei 105° 400 und bei 181° 444. Die mittlere spezifische Wärme fand DEWAR:

von –252° bis –188° zu 0,0133, von –188° bis –78° zu 0,0599, von –78° bis + 18° zu 0,1341.

Für den künstlichen „ACHESON"-Graphit fand NERNST (*Ann. Physik* 36, 419 [1911]) die spezifische Wärme bei –244° zu 0,005, bei –214° zu 0,012 und bei –185° zu 0,027.

Ganz andere Werte ergaben sich an Graphitfaden, welche von PIRANI und FEHSE (*Ztschr. Elektrochem.* 29, 168 [1923]) durch Erhitzen von Kohlefaden auf 2500° gewonnen waren. Sie leiteten die Wärme besser als Kupferdrähte, den elektrischen Strom besser als Quecksilber (spez. Leitfähigkeit bis 20000), und ihre Leitfähigkeit nahm ebenso wie bei den Metallen beim Erhitzen ab. Das umgekehrte Verhalten des gewöhnlichen Graphits beruht darauf, daß die zahllosen Übergangswiderstände zwischen den einzelnen Graphitteilchen mit steigender Temperatur kleiner werden.

Bei den uns erreichbaren Temperaturen erscheint der Graphit als die beständigste Form des Kohlenstoffs. Auf Grund des NERNSTschen Wärmesatzes wurde berechnet, daß der Graphit oberhalb 340° stabiler als der Diamant ist; diese für das Vakuum geltende Temperaturgrenze wird entsprechend der Ausdehnung, welche bei der Umwandlung von Diamant in Graphit eintritt, durch Druckerhöhung nach oben verschoben. An der Luft verbrennt der Graphit, zumal der großblättrige, recht schwer, leichter im Sauerstoffstrom. Gegen rauchende Salpetersäure verhalten sich Graphite verschiedener Herkunft verschieden; die einen blähen sich auf, wenn sie mit rauchender Salpetersäure befeuchtet und dann geglüht werden, die anderen wandeln sich nicht um. LUZI (*B.* 24, 4085 [1891]) hat deshalb diese als „echte" Graphite, jene als „Graphitite" bezeichnet. Dieser Unterschied im Verhalten dürfte aber wohl nur darauf beruhen, daß bei blättrigem Graphit die Säure zwischen die einzelnen Blättchen kriecht und nachher beim Erhitzen die Blätter sich auseinanderfalten, wie die Blätter eines Buches, das naß geworden war. Mit Kaliumchlorat und Salpetersäure erhitzt, liefert der Graphit gelbe Krystalle von „Graphitsäure". Ein Gemisch von *konz.* Schwefelsäure mit Salpetersäure greift bei mehrstündigem Erhitzen auf 300° den Graphit erheblich an. In siedender *konz.* Schwefelsäure nimmt er bei stundenlangem Verweilen an Gewicht zu. 50%ige Kalilauge wirkt bei 350° nur wenig ein.

a) Natürlicher Graphit. Der Graphit wird an vielen Stellen der Erde gefunden. Er tritt als Gemengteil krystallinischer Gesteine oder selbst gesteinbildend auf. Die altberühmte Grube von BORROWDALE in England, durch deren Entdeckung 1564 die Bleistiftindustrie ins Leben gerufen wurde, ist längst erschöpft; vollen Ersatz bot nach langem Suchen der sibirische Graphit vom Berge Batugol (400 *km* westlich Irkutsk). In Sibirien sollen große Vorkommen im Gouvernement Jenisseik aufgefunden worden sein, die von der GESELLSCHAFT DES TURUCHANSKER GRAPHIT ausgebeutet werden. Die größten Lager vorzüglich reinen Graphits besitzt Ceylon; sehr großblättrigen Graphit liefert Madagaskar[1]. Von amerikanischen Fundorten seien Ticonderoga im Staat New York und Sonora in Californien hervorgehoben. Auf Neuseeland werden ebenfalls bedeutende Graphitbergwerke betrieben. Zu den Graphit produzierenden Ländern gehört seit 1908 auch Korea.

In Europa weist das böhmisch-mährische Gebirge vielfach Graphit auf. Hier ersetzt er im Gneis den Glimmer, kommt aber auch oft in Lagern und Stöcken vor; der bekannteste Betrieb ist Krumau-Schwarzbach. Niederösterreich (bedeutendster Betrieb in Mühldorf bei Spitz a. d. Donau mit 3000–4000 *t* Jahresproduktion) und Steiermark besitzen gleichfalls zahlreiche Graphitgruben. Im Deutschen Reich ist, abgesehen von den kleinen Vorkommen in Thüringen (Friedrichroda), Fichtelgebirge (Wunsiedel) und Rheinpfalz, am wichtigsten der schon aus dem Mittelalter stammende Graphitbergbau in der Passauer Gegend (Kropfmühl u. s. w.), welcher seit alter Zeit den Graphit für die „Passauer" Tiegel liefert. Der Graphit wird hier in einem Landstreifen östlich von Passau an den Ausläufern des Böhmer Waldes und auch nördlich und südlich der Donau auf österreichischem Gebiet gefunden. Man trifft ihn in wechselnden Lagen bis zu mehreren Metern Mächtigkeit, die öfter sich auskeilen und plötzlich abbrechen, ferner in Nestern und Nieren an. Einesteils tritt er als schuppiger Graphit auf in der Art,

[1] Über die Gewinnungsweise des Graphits in Madagaskar s. *Metall u. Erz* 1916, 299–301.

daß Blättchen zu derben Massen locker vereinigt sind, und ist durch verwitterten Feldspat, Ocker und Schwefelkies stark verunreinigt; andernteils bildet er als dichter Graphit derbe, erdige Massen mit mattem, feinkörnigem Bruch, der mit dem Fingernagel gerieben Metallglanz annimmt. Er wird von alters her in kunstlosen „Bauernschächten", in Kropfmühl seit neuerer Zeit in richtigem, teils über 60 *m* tief gehendem Bergbau gefördert.

Über die Entstehung des Graphites herrschen verschiedene Meinungen. Nach der einen Ansicht ist der Graphit durch Zerfall von Kohlenoxyd bei verhältnismäßig niedriger Temperatur entstanden, wobei Eisencarbonyl oder Mangancarbonyl als Zwischenkörper auftraten; auch Cyanverbindungen von Titan mögen bei der Graphitbildung mitgewirkt haben. Solchen anorganischen Ursprung nimmt E. WEINSCHENK für die Graphitlager im bayrisch-böhmischen Grenzgebirge an, indem er seine Hypothese auf das gleichzeitige Auftreten von Nontronit ($Fe_2Si_2O_7 \cdot H_2O$), Mog (wasserhaltigem Manganperoxydsilicat) und Rutil (TiO_2) stützt. Vermutlich entwichen die Gase aus dem Granit und durchdrangen das Nebengestein an schwachen Stellen; hier zersetzte sich das Kohlenoxyd oder die Carbonyle, wobei das Nebengestein durch die dem Kohlenoxyd beigemengte Kohlensäure und Wasserdampf umgewandelt und hydratisiert wurde. Dagegen dürfte der steirische Graphit, welcher weich und erdig oder anthrazitartig hart und bröcklig ist, auch blasig mit Einschlüssen von erdigem Graphit auftritt, organischen Ursprungs sein. WEINSCHENK glaubt von ihm, daß er nicht etwa durch allmähliche Umwandlung von Kohle entstanden, sondern rasch unter hohem Druck bei hoher Temperatur aus kohligen Ablagerungen im granitischen Magma auskrystallisiert ist. Für den Ceylongraphit nimmt WEINSCHENK ebenfalls vulkanischen Ursprung an, sei es aus organischem oder anorganischem Kohlenstoff.

Die Reinheit der Graphite von verschiedenen Fundorten und auch aus demselben Bergwerk ist sehr verschieden. Der Aschegehalt pflegt z. B. bei Ceylongraphit 7–15%, bei sibirischem 6–60%, bei europäischem Graphit 15 bis über 80% zu betragen. Ebenso mannigfaltig ist die chemische Zusammensetzung. Ein böhmischer Graphit enthielt z. B. 69% C, 14,2% SiO_2, 6,9% Al_2O_3, 4% Fe_2O_3, 0,8% CaO, 0,5% MgO, 0,9% K_2O, 0,6% S und 2,9% flüchtige Bestandteile.

Aufbereitung des Graphits. In der Passauer Gegend wendet man zur mechanischen Reinigung des Graphits, welche hier den besonderen Zweck verfolgt, den blättrigen Graphit, den sog. Flinz, von der Gangart und dem Graphitstaub zu trennen, 2 Verfahren an, die „trockene" und die „nasse" Aufbereitung. Bei der trockenen Aufbereitung wird durch mehrfaches Mahlen und Sieben der Flinz abgesondert, wobei naturgemäß viel Flinz zerstört wird; der Staub wird durch Ausblasen im Luftstrom von den gröberen Teilchen geschieden[1]. Bei der nassen Aufbereitung wird die vorzerkleinerte, im Kollergang naß gemahlene Masse durch langsam fließendes Wasser über geriffelte Platten gespült, welche andauernd gerüttelt werden; hierbei sondert sich der Flinz vom Sand und vom Schwefelkies. Geht man darauf aus, den Flinz besonders zu gewinnen, so leitet man nach dem nassen Vermahlen die „Trübe" ohne weiteres durch lange, schwach geneigte Rinnen in ein großes Becken; unterwegs lagern sich die gröberen Beimengungen ab, der feine Graphitschlamm sinkt im Becken allmählich zu Boden. Er wird in Filterpressen von der Hauptmenge des Wassers befreit, dann an der Luft oder in Trockenkammern getrocknet.

Rascher gelangt man mit Hilfe eines Petroleumzusatzes zum Ziel. Nach *D. R. P.* 39369 schlämmen GEBR. BESSEL den Graphit mit Wasser und etwas Petroleum um Gas in der Flüssigkeit zu entwickeln, tragen sie Kreide und Salzsäure ein. Dann heben die aufsteigenden Kohlensäurebläschen den vom Öl benetzten Graphit an die Oberfläche, während die Gangart sich am Boden absetzt. Diese absondernde Wirkung des Petroleums wird auch im *D. R. P.* 154516 von H. PUTZ verwertet. Größere Bedeutung als diese Vorschläge besitzt die Schwimmaufbereitung (Bd. I, 793), mit deren Hilfe man vornehmlich Graphit aus den Schlämmrückständen aufbereitet.

Chemische Reinigung des Graphits. Durch die obigen Verfahren reichert man den Graphit zwar an, aber um ihn vollständig von Verunreinigungen, vornehmlich Silicaten, zu befreien, ist eine chemische Behandlung nötig. Zu diesem

[1] Dieses Ausblasen oder Aufsaugen mittels eines regelbaren Luftstroms ist allgemein geeignet, spröde und milde Mineralien zu trennen. Im Gegensatz zum Graphit selbst werden die übrigen Bestandteile beim Mahlen leicht in feinen Staub verwandelt.

Zweck zersetzte nach *D. R. P.* 109 533 H. LANGBEIN die Silicate mit Schwefelsäure, goß die saure Flüssigkeit ab, wusch mit Wasser aus und erhitzte darnach den Graphit mit Natronlauge unter Druck. Sicherer entfernt LANGBEIN nach *D. R. P.* 125 304 die Silicate, indem er dem Graphit Ammoniumfluorid beimischt und dann in *konz.* Schwefelsäure einträgt. Die nach dem Auswaschen im Graphit zurückgebliebenen Flußsäurereste beseitigt er durch Auskochen mit Natronlauge oder Sodalösung. TEISLER behandelt nach *D. R. P.* 119 592 den Graphit mit verdünnter Flußsäure und zieht die entstandenen schwerlöslichen Fluoride mit Natriumbisulfat aus.

b) Künstlicher Graphit. Im Jahre 1896 machte E. G. ACHESON, als er nach seinem Verfahren Siliciumcarbid (s. d.) durch Erhitzen von Quarz mit Kohle im elektrischen Ofen herstellte, die Beobachtung, daß hierbei Graphit entstand, welcher an Weichheit dem besten natürlichen Graphit gleichkam[1]. Schon im Jahre darauf errichtete er in seiner Fabrik am Niagara eine kleine Anlage zur Graphiterzeugung. Die von ihm begründete ACHESON GRAPHITE COMPANY erweiterte fortdauernd den Betrieb; 1913 arbeitete sie mit 20 Öfen und erzeugte im Jahr über 4000 *t* Graphit. 1923 wurde die Höchstleistung mit 12 300 *t* erreicht. 1926 betrug sie 9700 *t*, 1927 nur 5600 *t*.

Technische Herstellung. Für die Gewinnung von Graphit dient ein ähnlicher Ofen wie für Siliciumcarbid (s. d.). Er ist in Gestalt eines langen Troges aus feuerfesten Steinen aufgebaut. Durch die Stirnseiten ragen die Elektroden, große Blöcke aus Kunstkohle (s. Bd. IV, 372), in den Ofen hinein; der Strom wird ihnen durch Bündel dicker Kupferschienen zugeführt. Zwischen die Elektroden wird als Heizwiderstand ein Kern aus Elektrodenkohle gesetzt und rings um ihn die in Graphit umzuwandelnde Kohle gehäuft. Darüber kommt als Deckschicht Kohlenpulver. Da die Beschickung ein relativ hohes Leitvermögen besitzt, bedeckt man die aus feuerfesten Steinen gemauerte Ofensohle mit einem Schutzstoff (meist einer einige Zentimeter dicken *SiC*-Schicht oder sandreichen Beschickung), welcher einen gut zusammenhängenden, schlechter leitenden Belag bildet. Der geringere elektrische Widerstand der Charge hat weiter zur Folge, daß man die Abmessungen des Ofens anders wählt als bei Carborundumöfen gleicher Stromkapazität, nämlich im Verhältnis länger und mit kleinerem Querschnitt. Ein 1000 *PS*-Ofen hat etwa 9 *m* Länge bei einem Beschickungsquerschnitt von 50 × 35 *cm*. In diesen mittelgroßen Ofen – die größten Öfen ACHESONs verbrauchen 2000 *PS* – beginnt man mit einer Stromstärke von 1400 *Amp.* bei 210 *V* Spannung; später erhöht man den Strom mit sinkendem Widerstande der Beschickung allmählich auf 9000 *Amp.* und 80 *V*; nach 12–24^h schaltet man aus. Sobald der Ofen sich einigermaßen abgekühlt hat, baut man die aus losen Steinen aufgesetzten Seitenwände ab, entfernt die äußeren Schichten der Beschickung und holt die in Graphit umgewandelte Kohle vorsichtig heraus.

Als Rohstoff benutzt die ACHESON-Gesellschaft Anthrazit und Petrolkoks. Bei der hohen, auf über 2000^0 steigenden Glut verflüchtigen sich die Verunreinigungen der Kohle; die Kieselsäure wird verhältnismäßig leicht ausgetrieben, das Eisen verflüchtigt sich schwerer. Man nimmt an, daß als Zwischenkörper Siliciumcarbid entsteht, das bei weiterer Temperatursteigerung zerfällt, indem Silicium verdampft und graphitische Kohle zurückbleibt[2]. Durch zweckmäßige Auswahl der dem Kohlenstoff beigemischten Stoffe kann man den Gang der Graphitierung und die Eigenschaften des Produktes wesentlich beeinflussen. Anthrazit graphitiert sich weit schwieriger als Koks, was wohl mit dem Unterschiede im Gefüge zusammen-

[1] Die Röntgenuntersuchung hat ergeben, daß schon bei 600^0 aus Zucker gewonnene Kohle das Krystallgefüge des Graphits besitzt. Man darf daher das Graphitieren, welches bei etwa 2400^0 durchgeführt wird, als ein Vergrößern dieser Krystallkeime auffassen.

[2] Diese Auffassung wird durch die Untersuchungen von BORCHERS und seinen Mitarbeitern gestützt (*Ztschr. Elektrochem.* 3, 395; 8, 743; *Metallurgie* 1, 137); sie fanden, daß auch Eisen, Aluminium und Mangan die Graphitbildung befördern.

hängt; dieses „gröbere“ Gefüge (zum Unterschied von Krystallgitter) bleibt beim Graphitieren erhalten; deshalb wird die Güte des Elektrographits wesentlich durch die Auswahl der Rohstoffe bedingt. Im übrigen ist es vornehmlich eine Frage des Aufwandes an elektrischer Energie, wie weit die Umwandlung der Kohle in Graphit durchgeführt wird. Wenn genügend lange und hoch erhitzt wird, so bekommt man einen reinen Graphit, der sehr weich ist und schönsten Silberglanz zeigt.

Platten und Stäbe aus Elektrodenkohle werden graphitiert, indem man Pakete aus ihnen in den Ofen einlegt und mit Kohlenpulver umschüttet. Es sind sehr große Erfahrungen, gute Kenntnisse der verwendeten Rohstoffgemische u. s. w. nötig, um zu verhüten, daß die Gegenstände beim Graphitieren rissig werden. Oberflächliche Längsrisse schaden freilich wenig, dagegen machen Querrisse die Stäbe brüchig. Gut graphitierte Kohlen sind so leicht zu bearbeiten, daß man ohne Schwierigkeit auf der Drehbank Gewinde einschneiden und aus Klötzen Tiegel für Schmelzzwecke herausarbeiten kann. Der elektrische Widerstand der Elektrodenkohle wird durch das Graphitieren bis auf etwa $^1/_{10}$ vermindert.

Verwendung des Graphits. Von alters her wird der Graphit zu Schmelztiegeln verwendet, indem man ihn mit Ton (auf 1 Tl. Graphit 1—3 Tl. Ton) und etwas Schamotte oder Quarzsand mischt und die aus diesem Gemenge geformten Tiegel brennt. Diese Graphittiegel sind hochfeuerfest, leiten die Wärme gut, vertragen schroffe Temperaturwechsel und verhüten durch ihren Kohlenstoffgehalt die Oxydation des in ihnen geschmolzenen Metalls. Man verwendet sie in der Gelbgießerei, zum Schmelzen von Kupfer, Aluminium, Antimon und in großen Mengen zur Erzeugung des hochwertigen Tiegelgußstahls. Der Graphit muß blättriges Gefüge besitzen, damit seine Schuppen dem Tiegel ein festes und zugleich elastisches Gerüst geben. Sein Aschengehalt darf nicht zu hoch sein; zu beachten ist, daß die Feuerbeständigkeit des Graphits nicht nur vom Prozentgehalt an Asche, sondern natürlich auch von der Art der Asche, insbesondere von ihrem Gehalt an Tonerde, Kalk und Kieselsäure abhängt. Die Hauptmenge des in Mitteleuropa geförderten Graphits dient in der Gießerei zum Pudern und Ausstreichen der Formen.

Die Verwendung des Graphits zu Bleistiften ist bereits in Bd. II, 516 eingehend beschrieben worden. Als hitzebeständige schwarze Farbe wird der Graphit zu Ofenanstrichen benutzt. Als Rostschutzanstrich für Eisenkonstruktionen bringt die ACHESON-Gesellschaft eine besondere Sorte ihres Graphits in den Handel, welche mit Leinöl im Verhältnis 2:3 zu mischen ist.

Als Schmiermittel wird feinschuppiger Graphit benutzt, der keine harten Teilchen enthalten darf; er bekleidet alle reibenden Teile mit einem spiegelglatten Überzug. Je nachdem verwendet man den Graphit für sich oder mit Öl oder Fett gemischt. Das Schmieren mit Graphit bietet den Vorteil, daß auch beim Heißwerden die Schmierung nicht versagt. Die ACHESON-Gesellschaft stellt für diese Zwecke einen sehr fein verteilten Graphit in verschiedenen Sorten her. Zu diesem Zweck wird der Graphit durch sehr langes Mahlen mechanisch möglichst zerkleinert und darnach durch Behandlung mit Tannin und mit Ammoniak noch feiner zerteilt. Dieser kolloide Graphit wird als „Deflocculated Acheson Graphite“ (daher die Abkürzung „Dag“) bezeichnet. Oildag (das man aus Aquadag durch Verdrängung des Wassers mittels Öls herstellt) wird dem Schmieröl zugesetzt; wegen seiner feinen Verteilung bleibt er im Öl schweben und setzt sich nicht ab; er wird besonders für Zylinder von Explosionsmotoren benutzt. Gredag ist eine Graphitschmiere für Getriebe und Transmissionen. Aquadag schließlich ist für die Metalldreherei bestimmt; man rührt zunächst eine kleine Menge davon mit reinem weichen Wasser an und setzt, nachdem sie vollständig verteilt ist, den übrigen Graphit hinzu; man kann den Aquadag auch mit Seifenlauge vermengen.

Wegen seiner elektrischen Leitfähigkeit wird Graphit für mannigfache elektrochemische und elektrotechnische Zwecke verwendet. In der Galvanoplastik überzieht

man die Wachsmatern von Hand oder mittels rotierender Bürsten mit feinstem Graphitpulver. Bei den LECLANCHÉ-Elementen wird der als Depolarisator dienende Braunstein, welcher für sich den Strom sehr schlecht leitet, mit Graphit gemengt. Da diese galvanischen Elemente (s. d. Bd. V, 473) für die Telegraphie und das Fernsprechwesen sowie in Zwergform für Taschenlampen in außerordentlich großen Mengen verbraucht werden, so spielt die Erzeugung eines gut leitenden, nicht zu aschereichen und auch in seiner sonstigen Beschaffenheit geeigneten Graphits für die Elementindustrie eine bedeutende Rolle in der Graphitwirtschaft.

Im elektrischen Ofen graphitierte Kohlen werden wegen ihrer guten Leitfähigkeit und ihres geringen Abbrandes vielfach in Elektrostahlöfen, wegen ihrer chemischen Widerstandsfähigkeit bei der Alkalichloridelektrolyse (die allein etwa 12 000 *t* im Jahr verbraucht) als Anoden verwendet. In Scheinwerfern und in Kinolampen haben sie die nichtgraphitierten Lichtkohlen verdrängt, weil sie weit höher mit Strom belastet werden können. Auf die Verwendung des natürlichen und des künstlichen Graphits zu Dynamobürsten, Mikrophonkohlen u. s. w. sei nur hingewiesen.

Die SIEMENS-PLANIAWERKE graphitieren in Meitingen am Lech auch große Rundelektroden für Elektrostahlöfen und führen bedeutende Mengen aus.

Untersuchung des Graphits. Um den Flinzgehalt des Graphits zu bestimmen, mahlt man ihn vorsichtig und bringt ihn dann auf ein Sieb mit etwa 400 Maschen auf 1 cm^2. Hat man keine Mahlvorrichtung zur Hand, so kann man den Graphit wohl auch in einer Achatschale zerreiben. Die „Verbrennlichkeit" des Graphits wird bestimmt, indem man ihn in konstantem Luftstrom bei konstanter Temperatur glüht und den Glühverlust ermittelt. Die „Tiegelglühbeständigkeit" wird gefunden, wenn man den Graphit mit $^1/_3$ seines Gewichtes gebranntem, feuerfestem Ton mischt, hieraus 3 *g* schwere Zylinder preßt, im Gebläseofen 1 h lang auf 1500–1600° erhitzt und den Verlust bestimmt. Die elektrische Leitfähigkeit von Graphitpulver kann man unter hohem Druck (bei Drucken unter 100 *Atm.* stört der schwankende Übergangswiderstand) in einer von K. ARNDT angegebenen Vorrichtung (*Ztschr. Elektrochem.* 23, 176 [1917]) messen, welche aus einem Porzellanrohr besteht, in welchem das Pulver zwischen Messingstempeln durch eine Hebelpresse zusammengedrückt wird.

Zur Bestimmung des Aschengehaltes erhitzt man den feingepulverten Graphit ($^1/_2$–1 *g*) zweckmäßig in einem Platintiegel mit durchlochtem Deckel, indem man durch ein Tonrohr Sauerstoff einleitet. Damit die Asche nicht zusammensintert und unverbrannte Teile umschließt, erhitzt man zunächst ohne Sauerstoff und steigert dann allmählich die Gaszufuhr. Es empfiehlt sich, zwischendurch einmal das Glühen zu unterbrechen und den Graphit mit einem dicken Platindraht durchzurühren. Diese Aschebestimmung wird fehlerhaft, wenn der Graphit Hydratwasser oder Schwefelkies oder Calciumcarbonat enthält. Das Hydratwasser kann man durch schwaches Glühen unter Luftabschluß verjagen Bei Gegenwart von $CaCO_3$ behandelt man den Graphit mit Salzsäure und bestimmt nach dem Trocknen den Gewichtsverlust; ein Teil des so vorbehandelten Graphits dient zur Verbrennung. Schwefelkies geht bei der Aschenbestimmung in Eisenoxyd über; durch diese Umwandlung $2 FeS_2 \rightarrow Fe_2O_3$ wird das Gewicht im Verhältnis 240 : 160 = 3 : 2 vermindert. Den Kohlenstoffgehalt des Graphits bestimmt man deshalb am genauesten im Verbrennungsrohr nach Art der Elementaranalyse (nachdem man den Graphit mit Salzsäure behandelt hat); wegen des Schwefels legt man Bleichromat vor.

Der Graphit wird nicht selten durch Zusatz von Ruß oder Retortengraphit verfälscht. Ruß gibt beim Ausziehen mit Petroläther eine schwachgelbe, fluorescierende Lösung, die beim Abdunsten einen teerigen Rückstand hinterläßt. Retortengraphit reduziert geschmolzenes Natriumsulfat zu Natriumsulfid, welches mit Bleiacetat leicht erkannt wird. Die gleiche Reaktion gibt Kokspulver, während Graphit auf die Natriumsulfatschmelze nicht wirkt. Verdünnte Permanganatlösung greift Ruß unter Bildung geringer Mengen von Oxalsäure an, während Koks Carbonate liefert.

Künstlichen und natürlichen Graphit kann man dadurch unterscheiden, daß der im elektrischen Ofen erzeugte Graphit schwefelfrei zu sein pflegt, während der natürliche Graphit fast immer Schwefel enthält. Charakteristisch ist ferner die Abwesenheit von *N*, der im natürlichen Graphit bisher immer nachgewiesen wurde. Ferner färbt natürlicher Graphit p-Phenylendiaminlösung braun.

Wirtschaftliches. Über die in verschiedenen Ländern gewonnenen Graphitmengen gibt die folgende für 1926 geltende Zusammenstellung eine Übersicht (in 1000 *t*):

Deutschland	14	Frankreich	1	Vereinigte Staaten	5	Ceylon	12
Österreich	15	Italien	10	Kanada	2	Korea	19
Tschechoslowakei	31	Rußland	5	Mexiko	4	Madagaskar	11

Deutschland führte 1928 4368 *t* Graphit im Werte von 1,73 Million. M. aus, dagegen 26 946 *t* für 4,41 Million. M. ein. Nachdem 1915 das Hauptpatent ACHESONS abgelaufen war, wurde in Deutschland die Erzeugung von künstlichem Graphit aufgenommen, um die Chloralkaliwerke mit Anoden zu versorgen. Auch in Skandinavien und in Frankreich erzeugt man Elektrographit.

Literatur: K. ARNDT, Technische Elektrochemie. Stuttgart 1929. – BILLITER, Technische Elektrochemie Bd. IV. Halle 1928. – DIERFELD, Künstlicher Graphit, seine Entstehung und Verwendung im Maschinenbau. *Dinglers polytechn. Journ.* 329, 321, 337 [1914]. – E. DONATH, Der

Graphit. Leipzig und Wien 1904. – DONATH und LANG, Zur Untersuchung des Graphits. *Stahl und Eisen* 34, 1757, 1848 [1914]; 35, 870 [1915]. – FITZ-GERALD, Künstlicher Graphit. Halle 1904. – G. FLUSIN, Electrothermie appliquée. Paris 1930. – A. HAENIG, Der Graphit. Hartlebens Verlag 1910. – M. PIRANI, Elektrochemie. Berlin 1930. – E. RYSCHKEWITSCH, Graphit, Charakteristik, Erzeugung, Verarbeitung und Verwendung. Leipzig 1926. – H. WEGER, Der Graphit. Berlin 1872. – E. WEINSCHENK, Zur Kenntnis der Graphitlagerstätten. München 1897. – J. ZELLNER, Die künstlichen Kohlen. Berlin 1903.

K. Arndt.

3. Amorpher Kohlenstoff. In chemisch reiner Form ist der amorphe Kohlenstoff bisher ohne praktische Bedeutung geblieben. Was als amorpher Kohlenstoff bezeichnet wird, sind kohlenstoffreiche Kunstprodukte, welche durch vorsichtige pyrogene Zersetzung organischer Stoffe entstanden sind. Als Hauptgruppen können unterschieden werden: Entfärbungs- und Adsorptionskohlen, Schwärzen und Ruß.

I. Entfärbungs- und Adsorptionskohlen.

Die aktiven Kohlen im eigentlichen Sinne des Wortes und die Knochenkohle sind die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe, während die Blutkohle, Tierkohle, Holzkohle, Lederkohle als Entfärbungs- bzw. als Adsorptionsmittel durch die aktiven Kohlen fast völlig verdrängt sind.

1. Aktive Kohlen. Auf die adsorbierenden Eigenschaften der Holzkohle machte 1785 LOWITZ aufmerksam, und 1794 wurde diese schon in einer englischen Zuckerraffinerie benutzt. 1812 wurde das Entfärbungsvermögen der Knochenkohle beobachtet, und 1836 zeigte BÖTTCHER, daß Braunkohlenkoks entfärbende Eigenschaften besitzt. DE BUSSY gab 1827 verschiedene Methoden an (Journ. de Pharmacie 8, 257 [1827]), um die Entfärbungskraft der Holzkohle zu erhöhen. Technische Bedeutung erlangten erst die Aktivierungsverfahren von R. v. OSTREYKO (*D.R.P.* 136 792 [1901]), der Holz verkohlte unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasserdampf oder CO_2, bzw. Holzkohle mit diesen Agenzien aktivierte.

Von Wichtigkeit wurde ferner die von ZELNICZEK zum Patent angemeldete Beobachtung, daß eine hoch aktive Entfärbungskohle erhalten wird (*D. R. P.* 290 656 [1914], *Verein*), wenn man Holz der Einwirkung von Zinkchlorid in der Wärme unterwirft. Das Zinkchlorid wirkt wasserentziehend und verkohlend. Ähnlich wie Zinkchlorid wirkt auch Phosphorsäure (O. ERNST und O. NICODEMUS, *D. R. P.* 371 691 [1920], *M. L. B.*), die ebenfalls in großem Maßstabe zur Herstellung von aktiven Kohlen benutzt wird. Bis etwa 1915 wurden die aktiven Kohlen meist nur als Entfärbungsmittel und hie und da auch zur Adsorption von Gasen und Geruchstoffen benutzt. Infolge der Verwendung der chemischen Kampfstoffe (s. d. Bd. VI, 419) während des Weltkrieges wurde in fast allen kriegführenden Ländern die Herstellung von Gasmaskenkohle (s. Schutzmasken) aufgenommen, an die man besondere Anforderungen in bezug auf Körnung, Härte und Wirksamkeit stellte. In Deutschland wurde die Gasmaskenkohle nach dem Verfahren des AUSSIGER VEREINS, *D. R. P.* 290 656 (s. o.), hergestellt. In Frankreich arbeitete man anscheinend nach dem *F. P.* 521 462, wonach Sägemehl und Holzstückchen mittels Schwefelsäure verkohlt, der Rückstand gewaschen und durch Erhitzen aktiviert wurde. In Amerika wurden Kokosnußschalen mittels Wasserdampfs aktiviert (A. B. LAMB, R. E. WILSON, N. K. CHANEY, *Journ. Ind. engin. Chem.* 11, 428 [1919], A. FRIES und CL. J. WEST: Chemical Warfare, New York 1921), also nach dem Verfahren von R. v. OSTREYKO (s. o.). Aus den Gasmaskenkohlen entstanden dann die sog. A-Kohlen, die zur Wiedergewinnung von Dämpfen (Alkohol, Äther, Benzin) aus Luft, zur Gewinnung von Benzol aus Leuchtgas oder zur Abscheidung von Gasolin aus Erdgas Verwendung finden (s. Wiedergewinnung von Gasen und Dämpfen). Diese Kohlen werden sowohl mittels Zinkchlorids oder Phosphorsäure als auch durch Aktivierung von Holzkohle mittels Wasserdampfs hergestellt.

Während die für die Entfärbung von Flüssigkeiten dienenden Entfärbungskohlen in pulveriger Form verwendet werden, muß die A-Kohle körnig und fest sein. Sie wird nach dem von H. THIENEMANN (*Bayer, D. R. P.* 378 805) angegebenen Verfahren gewonnen, indem man das Rohmaterial, z. B. Sägemehl oder Torf, mit Chlorzinklauge oder

Phosphorsaure mischt, mittels Strangpressen zu Fäden preßt, diese zerschneidet und die kleinen zylinderförmigen Stäbchen (3×4 *mm*) durch Erhitzen aktiviert. Nach diesem Verfahren wird die T-Kohle hergestellt.

Von Bedeutung ist die billige E-Kohle Esbit (CARBO-NORIT-UNION). Sie wird aus dem Flugstaub bestimmter Braunkohlen gewonnen und besitzt die Aktivität mittlerer Wasserdampfkohlen.

Grundsätzlich Interessantes zur Frage nach dem Wesen der Aktivierung von kohlenstoffhaltigen Materialien bringt die Abhandlung von P. HONIG: Vergleichende Untersuchung von Adsorptionskohlen (*Kolloidchem. Beih.* **22**, H. 6–12, S. 345 ff.). Hier zeigt HONIG, daß Kiefernholzkohle durch Erhitzen auf 800—950⁰ im Vakuum nur in sehr geringem Maße aktiviert wird. Er hat dadurch bewiesen, daß die in der Literatur (s. z. B. J. C. PHILIPS, S. DUNNILL und WORKMANN, *Journ. chem. Soc. London* **117**, 362 [1920]) beschriebene Aktivierung von Holzkohle durch längeres Erhitzen auf eine Aktivierung durch Gase zurückzuführen ist. Man kann durch lang andauerndes Erhitzen von Holzkohle im bedeckten Tiegel eine hochaktive Kohle herstellen; die Aktivität steht in einem gewissen Verhältnis zur Erhitzungsdauer. Das gleiche gilt auch für die Aktivierung von Holzkohle mit Wasserdampf. Je länger die Einwirkung des Wasserdampfes erfolgt, umso größer wird die Aktivität, aber auch umso geringer die Ausbeute. Ruß läßt sich durch Erhitzen langsam aktivieren, ebenso Grude. Bituminöse Kohle (Braunkohle) sowie Anthrazit lassen sich mit Wasserdampf aktivieren, nicht dagegen Graphit und Hüttenkoks (RUFF, *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 1167 [1926]). Die von GLÄSSNER und SUIDA (*A.* **357**, 95 [1907]) und von KNECHT und HIBBERT (Journ. Soc. Dyers & Col. **32**, 226 [1916]) vertretene Ansicht, daß ein Zusammenhang besteht zwischen dem *N*-Gehalte der Kohle und ihrer Entfärbungskraft, trifft nicht zu.

Auf die vielen Hunderte von Patenten zur Herstellung von aktiven Kohlen kann hier nicht eingegangen werden. Soweit sie technische Verwendung finden, werden sie bei den Herstellungsverfahren besprochen werden. Die *D. R. P.* sind in *Bräuer-D'Ans*, Bd. II_2, 1325, Bd. III_2, 850, angeführt, des weiteren sei auf die Bücher von O. KAUSCH, L. SINGER (s. Literatur, S. 623) verwiesen, sowie HORNE, *Journ. Ind. engin. Chem.* **1924**, 670.

Aktive Kohle ist die Bezeichnung für kohlenstoffhaltige Körper, die ein großes Adsorptionsvermögen besitzen. Sie enthalten bis zu etwa 97% Kohlenstoff, daneben Wasserstoff, Sauerstoff, Asche und gelegentlich auch etwas Stickstoff. Jedoch ist der chemische Aufbau für die Leistung der Kohlen wenig maßgebend. Aktive Kohlen, die nach verschiedenen Methoden hergestellt und gleiches Adsorptionsvermogen besitzen, konnen eine verschiedene chemische Zusammensetzung haben (P. HONIG, *Chem.-Ztg.* **1928**, 34). Ihr Adsorptionsvermogen ist durch ihre großoberflächige poröse Struktur und wahrscheinlich durch den Gehalt an ungeordneten Kohlenstoffatomen (amorphem Kohlenstoff), den Grad ihrer Unordnung und ihre Lage zur Oberfläche bestimmt (RUFF, *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 1164 [1925]).

Die technische Herstellung der aktiven Kohlen erfolgt nach 2 Methoden.

1. Durch Einwirkung von Gasen, meist Wasserdampf, auf erhitzte Holzkohle, Grude, Nußschalen oder auf Torf.

2. Durch Verkohlen von Holz oder anderem cellulosehaltigem Material, wie Torf, Nußschalen, auf chemischem Wege mittels Zinkchlorids oder Phosphorsäure.

Beide Methoden liefern gleichwertige Produkte, die sowohl für Entfärbungszwecke als auch als Gasmaskenkohle bzw. Adsorptionskohle (A-Kohle) Verwendung finden.

Die nach 1 hergestellten Kohlen lassen unter dem Mikroskop das gebrauchte pflanzliche Rohmaterial stets erkennen, wahrend die nach 2 gewonnenen, bei steigendem Zusatz des Chemikals und steigendem Aktivierungsgrad immer undeutlichere Strukturen aufweisen. Letztere gingen auch hie und da beim Kochen mit Wasser spurenweise kolloidal in Losung, was sich durch starkes Eindampfen eines blank filtrierten wasserigen Auszuges nachweisen laßt (Auftreten einer grauen Farbung). Die Permanganatzahl der mit Dampf aktivierten Kohlen ist außerordentlich niedrig, wahrend die mit $ZnCl_2$ oder H_3PO_4 hergestellten Kohlen eine hohere Permanganatzahl haben.

1. Aktivierung von Holzkohle u. s. w. mit Wasserdampf. Dieses Verfahren wurde bis vor kurzem im wesentlichen nach den in den *D. R. P.* 136792, 315 392 niedergelegten Angaben von R. v. OSTREYKO ausgeübt. Als Ausgangsmaterial diente Fichten-, meist aber Buchenholzkohle, die in stehenden Retorten mit überhitztem Wasserdampf aktiviert wird. Die etwa 4–5 *m* hohen Retorten sind aus Schamotte, haben elliptischen Querschnitt und werden durch Generatorgas geheizt. Die Zuführung der Holzkohle erfolgt von oben, der etwa 200° heiße Wasserdampf tritt in der unteren Hälfte der Retorten ein. Das gebildete Wassergas tritt oben aus und wird dem Generatorgas zugemischt. Am unteren Ende sind die Retorten mit Schiebern versehen, durch deren Ziehen immer eine gewisse Menge aktivierter Holzkohle in die darunter befindlichen luftdicht verschlossenen Kühlkästen fällt. Die Aktivierung wird bei etwa 850–900° vorgenommen. Die Ausbeute hängt von dem Aktivierungsgrad ab, der mittels Methylenblaulösung verfolgt werden kann. Wenn man eine gute Kohle herstellen will, von der 0,1 *g* 30 cm^3 Methylenblaulösung von 1‰ entfärbt, so erhält man Ausbeuten von etwa 30–35% der angewandten Buchenholzkohle. Nach diesem Verfahren wurde Polycarbon, Eponit sowie Norit gewonnen. Dieses Verfahren wurde in der Folge von den CHEMISCHEN WERKEN CARBON, Frankfurt, und von der ALLG. NORIT-GES., Amsterdam, durch Verwendung besonderer Ofensysteme und von Aktivierungsgasen bestimmter Zusammensetzung bedeutend verbessert. Bei erhöhter Ausbeute und Aktivität des Erzeugnisses konnte auch eine befriedigende Wärmeökonomie des Prozesses erzielt werden.

Eine derartige Ofenkonstruktion ist z. B. im *D. R. P.* 388 294 beschrieben; das von oben zugeführte zu aktivierende Gut wird im obersten Teil der Retortenanordung vorgetrocknet, dann ausgeschwelt, im mittleren Teil durch das von unten eingeleitete Aktiviergas aktiviert und schließlich im unteren Teil des Retortenraums einer Nachgluhung unterworfen.

Abb. 212. DORSEY-Ofen zur Herstellung von aktiver Kohle nach FRIES und WEST.
1 Kohlebunker; *2* Beschickungsvorrichtung; *3* Plattform; *4* Eintritt der Kohle in das Aktivierungs-Rohr; *5* Dampf-Eintritt; *6* Chromstahl-Rohr; *7* Eintritt von Luft und Heizgas; *8* Nichrome-Rohr; *9, 11* überhitzter Wasserdampf; *10* Entleerungsvorrichtung; *12* Alundum-Ziegel; *13* Brenner; *14* Flansch-Verschlüsse; *15* Verbrennungskammer; *16* Nichrome-Rohr; *17* Austritt der Abgase; *18* Dampfeintritt; *19* Brenner; *20* Schaulöcher; *21* Austritt der Abgase.

In der Abb. 212 ist ein DORSEY-Ofen dargestellt, der in den Vereinigten Staaten zur Herstellung von Gasmaskenkohle aus verkohlten Kokosnußschalen benutzt wurde, der aber auch zur Aktivierung von Holzkohle dienen kann.

Der Ofen liefert nach den Angaben von M. und E. JACQUÉ (*Chim et Ind.* 22, 19 [1929]) etwa 500 *kg* aktiver Kohle pro Tag.

Er hat einen Durchmesser von 2·8–3 *m*, eine Höhe von etwa 9 *m*, ist mit feuerfesten Steinen ausgekleidet und wird durch eine Reihe von Brennern (*19*) auf etwa 900° erhitzt. In der Ofenachse ist ein Nichrome-Rohr (*8*) von 120 *mm* Durchmesser angeordnet, das mit zahlreichen Löchern versehen ist, durch die der überhitzte Dampf bei *5* austritt. *6* ist ein Chromstahlrohr von 300 *mm* Durchmesser, das durch die Brenner *19* auf 850–900° erhitzt wird. Das zu aktivierende Material wird aus *1* durch die regelbare mechanische Beschickungsvorrichtung in das äußere Rohr *6* geführt und bei *10* abgezogen. Das bei der Aktivierung entstehende Wassergas sowie die Verbrennungsgase treten bei *21* aus. Die Überhitzung des Wasserdampfes erfolgt durch Brenner *13* in den Nichrome-Röhren *16*.

In den Vereinigten Staaten hat man ferner unter dem Namen DRESSLER-Ofen einen Kanalofen, wie er in der keramischen Industrie Verwendung findet, zur

Aktivierung der Kokosnußschalenkohle anscheinend benutzt (FRIES und WEST, S. 248). Die Kohle war auf Schamotte-Tassen ausgebreitet, von denen 120 Stück übereinandergeschichtet auf je einem Wagen sich befanden. Die Wagen blieben 4h in der heißesten Zone (850⁰). Die Aktivierung wurde mit Dampf vorgenommen und dafür gesorgt, daß im Ofen immer ein gewisser Überdruck herrschte. Der Ofen lieferte eine sehr gleichmäßige aktive Kohle und gestattete einen sehr großen Durchsatz

Während nach dem Verfahren von OSTREYKO die Aktivierung von Holzkohle relativ langsam erfolgt, hat SAUER in dem *D. R. P.* 412 508 der ALLGEMEINEN NORIT-GESELLSCHAFT gezeigt, daß bei Verwendung von feinpulverisiertem Material (Torf, Holzkohle) die Aktivierung in wenigen Minuten erfolgt, wenn man im Schwebezustand arbeitet, wobei die genügend aktivierten Kohleteilchen unmittelbar mit dem aufsteigenden Gasstrom abgeführt und außerhalb des Aktivierungsraumes niedergeschlagen werden. Die nach diesem Verfahren hergestellte Kohle kam als Supranorit (ALLGEMEINE NORIT-GESELLSCHAFT) in den Handel (vgl. auch P. HONIG, *Chem.-Ztg.* **1928**, 7, und *Kolloidchem. Beih.* **22**, H. 6—12, S. 368). In der Abb. 213 ist eine derartige Anlage schematisch dargestellt.

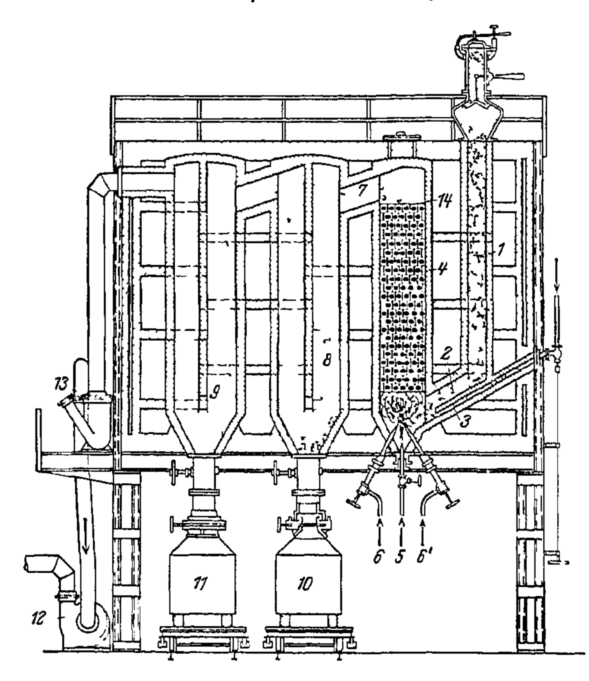


Abb 213 Anlage zur Aktivierung von Torf im Schwebezustand (*D. R. P.* 412 508).

1 Rohmaterial, *3* Wasserdampf; *4* Aktivierungsraum, *5, 6, 6'* Ölbrenner, *8, 9* Niederschlagraum für aktivierte Kohle; *10, 11* Behalter für aktivierte Kohle; *12, 13* Austritt der Verbrennungsgase

Die Heizung erfolgt mittels der Gas- oder Ölbrenner *5, 6* mit genauer Luftregulierung, um keinen Sauerstoffüberschuß in den Ofen einzuführen Der Aktivierungsraum ist mit versetzt angeordneten Stäben aus feuerfestem Material angefüllt, welche sowohl zum Aufspeichern der Wärme dienen als auch verhindern, daß das Material zu rasch abgeführt wird Der Eintritt von Dampf erfolgt durch *3*

Nach einem von F. KROZIL ausgearbeiteten Verfahren des VEREINS FÜR CHEM. INDUSTRIE, Frankfurt, läßt man die aktivierenden Gase zu dem zu aktivierenden Gut durch poröse Wandungen der Retorte diffundieren (*D. R. P.* 453 972 und 495 403, *F. P.* 622 467 [1925]). Die Aktivierung kann durch direktes Einleiten von Aktivierungsgas beschleunigt werden.

Die SOCIÉTÉ DE RECHERCHES ET D'EXPLOITATIONS PETROLIFÈRES, Paris, wendet zur Herstellung ihrer unter der Bezeichnung Acticarbone im Handel befindlichen Produkte das gleiche Prinzip an. Sie benutzt ebenfalls Holzkohle als Ausgangsmaterial und aktiviert sie mit Verbrennungsgasen und Wasserdampf bei etwa 850⁰. Die Holzkohle befindet sich in porösen Schamotterohren, und die Aktivierungsgase diffundieren in die Röhren und aktivieren die Holzkohle (*F. P* 628 621 [1926]) dadurch, daß eine schwache Oxydation unter Bildung von Wassergas erfolgt.

In der Abb. 214 ist ein derartiger Aktivierungsofen schematisch dargestellt Die in *5* befindliche zerkleinerte Holzkohle füllt die porösen Schamotterohren *1*, die Ansatzstücke *2* und lagert sich auf den Schieber *4*. Das Heizgas wird durch den Brenner *6* zugeführt Die Verbrennungsprodukte ($CO + H_2O$) diffundieren durch *1*, aktivieren die darin befindliche Kohle unter Bildung von Wassergas, das nach *5* entweicht bzw. auf in der Abb. 214 nicht angegebene Weise abgefangen wird

Nach dem *F. P.* 639 202 der gleichen Firma soll die Härte der Entfärbungskohle erhöht werden, wenn man die Holzkohle vor der Aktivierung mit geringen

Mengen Phosphorsäure oder Borsäure tränkt, was für die Herstellung von Absorptionskohlen (A-Kohlen) wichtig ist. Zu diesem Zwecke wird die pulverisierte und imprägnierte Holzkohle mit geeigneten Bindemitteln z. B. Zucker, Melasse, Stärkelösung, gemischt, die Paste durch Strangpressen geschickt, die Stränge in kleine Teile zerschnitten und die Körperchen nach dem Trocknen aktiviert.

Erwähnt sei ferner, daß die *I. G.* große Mengen aktiver Kohle aus Grude durch Behandeln mit Wasserdampf herstellt, die zur Reinigung von Gasen von Schwefelwasserstoff dient (Bd **I**, 378).

Von Kohlen, die weiterhin in diese Klasse gehoren, seien erwähnt: Carbrox der CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORP., New York, hergestellt durch Verkohlen von Reisschalen. Die Kohle wird behufs Entfernung des SiO_2 noch mit Natronlauge behandelt (SHILSTONE, *Niederl. P.* 4265 [1917]).

Darco von der DARCO SALES CORP., New York, wird durch Verkohlung einer Mischung von Braunkohle, Torf u. s. w. mit Kreide, Dolomit hergestellt. Das beim Glühen der Masse entweichende CO_2 wirkt aktivierend. Die sehr billige Kohle hat nur geringe Entfärbungskraft.

Kelpschar von der KELPSCHAR MANUFACTURING CO, Summeland, U. S., wird durch Verkohlen von Seetang gewonnen. Suchar und Nuchar von der SUCHAR PROCESS CORP., New York, und Superfiltchar von der INDUSTRIAL CHEMICAL CO. INC, New York, werden aus Sulfitablauge (*A. P.* 1 358 162) gewonnen. In Deutschland stellte die ZELLSTOFF-FABRIK WALDHOF (*D. R. P.* 309 155) ihre Adsorptionskohle Sorboid auf ähnliche Weise her.

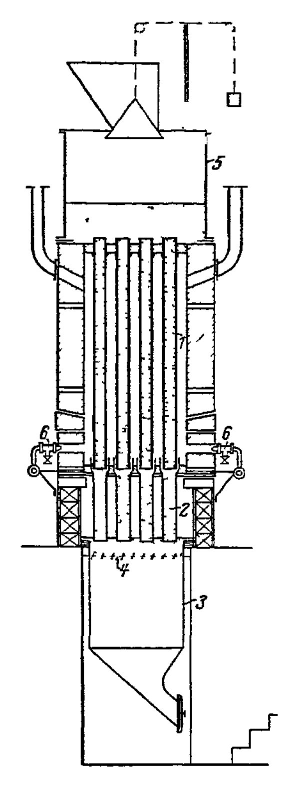


Abb. 214 Aktivierungsofen der SOCIETE DE RECHERCHES ET D'EXPLOITATIONS PETROLIFERES (*F P.* 626 621)
1 Poröse Schamotterohren, *2* Kühlröhren; *3* Behalter fur aktivierte Kohle; *4* Schieber, *5* Vorratsbehalter fur Holzkohle, *6* Brenner

Die in Frankreich für medizinische Zwecke benutzte Charbon-BELLOC wurde früher durch Verkohlen von Zweigen von Pappeln hergestellt; heute besteht sie aus Knochenkohle, die mit Salzsäure gereinigt ist. Ein ähnliches englisches Produkt, BRAGGS Charcoal, wird aus Weidenholz hergestellt.

2. Aktivierung von Holz durch Verkohlung auf chemischem Wege. Die Aktivierung erfolgt unter anderm *a)* mittels Zinkchlorids, *b)* mittels Phosphorsäure.

a) Zinkchlorid-Verfahren. Das Verfahren ist im *D. R. P.* 290 656 des *Verein* beschrieben. Darnach wird Sagemehl mit Zinkchloridlauge von 50° *Bé* vermischt und die Masse erhitzt, bis sie schwarz wird. Die Masse wird dann auf etwa 550°, zuletzt in Muffeln erhitzt, nach dem Erkalten erst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen. Der bei der Reaktion abgespaltene HCl wird aufgefangen und das Zinkchlorid natürlich regeneriert. Die Ausbeute beträgt etwa 30% des Ausgangsmaterials und entspricht damit etwa dem Koksgehalt des Ausgangsstoffes. Der Gehalt an Säure und Chlorzink ist bei sorgfältiger Führung des Prozesses auf praktisch und hygienisch bedeutungslose Spuren (weniger als 0,05%) herabgedrückt, und man kann durch besondere Behandlungen sogar eine alkalische Reaktion der Kohle erzielen. Die sog. Maischzahl, d. h das Verhältnis $ZnCl_2$: Holzmehl, ist von wesentlichem Einfluß auf die Aktivität der Kohle und richtet sich nach dem Verwendungszweck und dem Rohmaterial.

Nach diesem Verfahren wurde in Deutschland während des Krieges die Gasmaskenkohle hergestellt unter Verwendung von geraspeltem Holz. Die Kohle besaß eine vorzügliche Absorptionsfähigkeit für bestimmte Kampfgase (Chlorpikrin), die

anscheinend durch weitere Aktivierung mittels Erhitzens auf etwa 400° (*D. R. P.* 307 761, *Bayer*) noch wesentlich verbessert werden konnte.

Hartes Holz, wie Kokosnußschalen oder ähnliche harte Schalen, u. zw. in Stückform, führt die METALLBANK UND METALLURGISCHE GESELLSCHAFT A. G., Frankfurt, durch Imprägnieren mit Chlorzinklauge und Verkohlung in aktive Kohle über, die eine große Adsorptionskraft und (mechanische) Festigkeit aufweist (*D. R. P.* 488 035, *F. P.* 602 272, *Schweiz. P.* 218 705). Nach dem *D. R. P.* 485 825 (*Verein*) läßt sich Gasmaskenkohle herstellen, indem man z. B. Pflaumenkernschalen 0,45 *g* $ZnCl_2$ pro 1 *g* Trockensubstanz einverleibt, in der Hitze verkohlt und dann vor oder nach der Entfernung des $ZnCl_2$ mit gasförmigen Aktivierungsmitteln (Wasserdampf) weiter aktiviert.

Die aus Sägemehl hergestellte pulverförmige Kohle kommt unter dem Namen Carboraffin, Decolit und Önocarbon (CARBO-NORIT-UNION), Antichromos (FABBRICA ITALIANO DELL' ANTICHROMOS ALDO, Volpino), Aktivkohle nach Leverkusener Verfahren (SOC. CHIMICA LOMBARDA A. E. BIANCHI, Mailand) für Entfärbungszwecke in den Handel. Die aus aschearmem Torf unter Formgebung hergestellte AKT-Kohle wird von der CARBO-NORIT-UNION, Frankfurt a. M., vertrieben und dient für Adsorptionszwecke.

b) Phosphorsäure-Verfahren. Die Beobachtung, daß Holz durch Erhitzen mit Phosphorsäure eine sehr gute aktive Kohle liefert, ist von O. ERNST und O. NICODEMUS im *D. R. P.* 371 691 (vom 7. April 1920, ausgel. 3. April 1922, ert. 5. Februar 1923) niedergelegt. Siehe auch *D. R. P.* 408 926 (*Zus. P.*). Das gleiche Verfahren wurde dann von der SOCIÉTÉ FRANÇAISE DES GLYCÉRINES (*F. P.* 565 698 vom 1. Mai 1923, ausg. 2. Februar 1929) nach der Erteilung des *D. R. P.* 371 691 nochmals patentiert und angegeben, daß 1 Tl. Holzmehl mit 0,5 Tl. Phosphorsäure von 60% auf etwa 400° erhitzt, der Rückstand dann gewaschen und getrocknet wird. Die nach diesem Verfahren hergestellte Kohle wird von der SOCIÉTÉ FRANÇAISE DES GLYCÉRINES, Marseille, als Noir Diamant vertrieben und dient hauptsächlich, gemischt mit Bleicherde, zum Bleichen von Fetten und Ölen.

E. URBAIN scheint im wesentlichen ebenfalls das obige *D. R. P.* 371 691 zur Herstellung seiner Entfärbungskohlen zu benutzen. (Seine *F. P.* 604 181, 613 498 enthalten im Vergleich zum älteren *D. R. P.* 371 691 nichts Neues.) Er arbeitet anscheinend derart, daß er Sägemehl mit etwa 50%iger Phosphorsäure mischt, die Masse behufs Herstellung von Entfärbungskohlen auf etwa 550° erhitzt und dann die Phosphorsäure wieder herauswäscht. Die Phosphorsäure stellt er durch Verbrennen von Phosphor her, da die gewöhnliche aus Phosphoriten und Schwefelsäure gewonnene Phosphorsäure stets Gips, Eisen- bzw. Aluminiumphosphat enthält. Diese Verbindungen gehen bei der hohen Aktivierungstemperatur in unlösliche Metaphosphate über und würden also die aktive Kohle verunreinigen. Bei der Herstellung von A-Kohlen wird das Gemisch von Sägemehl und Phosphorsäure unter Benutzung des *D. R. P.* 378 805 zu Fäden gepreßt und diese erst verkohlt und dann auf etwa 1100° erhitzt. Hierbei wird die Phosphorsäure reduziert, der gebildete Phosphor destilliert ab und wird zusammen mit dem gleichfalls gebildeten CO zu P_2O_5 verbrannt, das wieder in Phosphorsäure verwandelt wird. In diesem Falle ist also die chemische Aktivierung mit einer Gasaktivierung kombiniert. Die von der SOC. ANON. DES CHARBONS ACTIFS ED. URBAIN, Paris, hergestellten Kohlen führen die Bezeichnung URBAIN-Kohle.

Erwähnt sei ferner, daß eine sehr wirksame aktive Kohle als Nebenprodukt bei der Herstellung von Kaliumcyanid aus Holzkohle, Pottasche und Ammoniak nach dem Verfahren von SIEPERMANN (Bd. **III**, 479) gewonnen wird. Die verwendete überschüssige Holzkohle wird offenbar bei der hohen Reaktionstemperatur durch das K_2CO_3 aktiviert. Die Produkte werden als pulverförmige Entfärbungskohle von der STASSFURTER CHEM. FABRIK VORM. VORSTER & GRÜNEBERG, Leopoldshall-Staßfurt, in den Handel gebracht.

Verwendung. Die technische Anwendung der aktiven Kohle beruht bekanntlich auf ihrem großen Adsorptionsvermögen (vgl. Kolloide, Bd. VI, 708). Nach MECKLENBURG teilt man die aktiven Kohlen zweckmäßig ein in Entfärbungs- (Filter-), Kondensations-, Kontakt-, Gasmasken- und medizinische Kohlen.

Entfärbungskohlen: Am ältesten ist ihre Anwendung in der Zuckerindustrie, von der auch die ersten Anregungen zu ihrer Herstellung gegeben wurden. Infolge ihrer pulverförmigen Struktur müssen diese Kohlen zum Unterschied von der körnigen Knochenkohle in Beutelfiltern oder Filterpressen verwendet werden (vgl. Zucker). Wichtig ist, völlig blanke Säfte zu verwenden, die durch Filtration über ausgebrauchte Kohle erhalten werden, da sonst die Schleimstoffe der trüben Zuckersäfte die Wirksamkeit der Kohle herabmindern. Die am meisten benutzten Kohletypen der Zuckerindustrie sind Carboraffin (*Verein*) und Norit (ALLG. NORIT-GES.), die beide von der CARBO-NORIT-UNION, Frankfurt a. M., vertrieben werden und sowohl im sog. Schichtenfilter wie im Einrührverfahren angewandt werden können. Des weiteren werden große Mengen zum Entfärben von Glycerin, vor allem aber (im Gemisch mit Bleicherde) von vegetabilischen Ölen und Fetten verbraucht. Gewisse eisenfreie Sorten (Önokarbon [*Verein*]) dienen zum Schönen des Weins, ferner in der organischen Industrie (Citronen-, Milch- und Weinsäure, Gallussäure u. s. w.).

Wenngleich die mit der Anwendung von E-Kohlen verbundenen Entfärbungseffekte äußerlich am stärksten in die Erscheinung treten, erhöht sich die von ihnen hervorgerufene Wirkung hiermit nicht. Wichtig ist vor allem ihre Fähigkeit zur Niederschlagung von Kolloidstoffen (Pektine, Gummistoffe, Eiweißkörper u. s. w.). Änderungen der Oberflächenspannung und Viscosität des behandelten Mediums sind die Folge, die an sich oder im Rahmen der weiteren Verarbeitung (Einkochen!) bedeutungsvoll sein können. Auch Geruchs- und Geschmacksstoffe werden beseitigt (Anwendung für Spirituosen und Wein!). Auch zur Wasserreinigung im kleinen finden E-Kohlen Anwendung, während die Behandlung von Wasser im großen, namentlich zur Entchlorung, den körnigen A-Kohlen vorbehalten bleiben dürfte (*E. P.* 4212 [1909] von CANDY); das CANDY-Verfahren zur Wasserentchlorung ist neuerdings von O. und R. ADLER (*D. P. a.* A. 46007 [1925]) wieder aufgegriffen worden (vgl. auch H. PICK, Vom Wasser, Bd. III, S. 71 ff., 1929; Verlag Chemie).

Kondensationskohlen (A-Kohlen) sind vielleicht heute die wichtigsten aktiven Kohlen. Sie dienen zur Wiedergewinnung von Dämpfen, z. B. Äther aus einem Luft-Äther-Gemisch, Benzol aus Leuchtgas (E. BERL und K. ANDRESS, *Ztschr. angew. Chem.* **34**, 378 [1921]), Benzin aus Erdgas. Die hierfür in Frage kommende Apparatur wird unter Wiedergewinnung von Dämpfen (s. d.) beschrieben. Erwähnt sei, daß derartige Kohlen auch spaltend wirken können und z. B. Paraffin in Benzin und Schmieröle überführen (H. HERBST, *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 194 [1926]).

Kontaktkohlen. Die Vereinigung von SO_2 und Cl_2 zu Sulfurylchlorid, die Herstellung von Phosgen (Bd. **III**, 351) kann mit diesen Kohlen durchgeführt werden. Ihr wichtigstes Anwendungsgebiet dürfte die Abscheidung von Schwefel aus schwefelwasserstoffhaltigen Gasen bei Gegenwart von Luft sein, das in großem Maßstabe von der *I. G.* (*Chem.-Ztg.* **1927**, 806; s. auch Schwefel) angewandt wird.

Gasmaskenkohlen müssen giftige Gase mit äußerst großer Geschwindigkeit absorbieren. Über ihre Herstellung s. S. 617, über ihre Verwendung s. Schutzmasken.

Medizinische Kohlen dienen zur Behebung von Darmstörungen; sie müssen natürlich frei von Giften oder Metallen sein.

Literatur: O. KAUSCH, Aktive Kohle, ihre Herstellung und Verwendung. Halle 1928, in- und ausländische Literatur bis 1928. — L. SINGER, Anorganische und organische Entfärbungsmittel. Dresden und Leipzig 1929, enthält in- und ausländische Zeitschriften- und Patentliteratur. *Bräuer-D'Ans*, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie **2**, 1324 [1926]; **3**, 850 [1930]; vollständige deutsche Patentliteratur. — A. A. FRIES und C. F. WEST, Chemical warfare,

London 1921, enthält Angaben über Herstellung und Prüfung von Gasmaskenkohlen. – HORNE, Patentübersicht. *Journ. Ind. engin. Chem.* 1924, 670. – P. HONIG, Vergleichende Untersuchung von Adsorptionskohlen. *Kolloidchem. Beih.* 22, H. 6–12, S. 346–419. – B. BLOCK, Anwendung und Wiederbelebung von Entfärbungskohle. *Chem. Apparatur* 12, 224 ff. – W. MECKLENBURG, Über aktive Kohle. *Ztschr. angew. Chem.* 37, 873 [1924]. – O. KAUSCH, Vorrichtungen zur Herstellung und Wiederbelebung aktiver Kohle. *Chem. Apparatur* 1924, 173. – F. P. HONIG, Über die Erzeugung und Zusammensetzung von Entfärbungskohlen. *Chem.-Ztg.* 1928, 834. *F. Ullmann* und *J. Reitstötter.*

2. *Knochenkohle* (*Spodium*). Knochenkohle für Färbungs- und andere untergeordnete Zwecke (Beinschwarz) hat man schon von alters her dargestellt. Ihr Entfärbungsvermögen wurde von FIGUER im Jahre 1811 entdeckt und von DEROSNE (1812) näher erforscht. Im Jahre 1828 führte DUMONT sie in die Zuckerindustrie, später CHASTERS in die Mineralölindustrie als Entfärbungsmittel ein. Übrigens hat schon PAJOT DE CHARMES im Jahre 1822 den Zuckerfabriken die Knochenkohle als entfärbendes Filtermaterial empfohlen, aber seine Versuche fanden erst Beachtung, als DUMONT die wichtige Entdeckung machte, daß die Wirksamkeit der Kohle bedeutend gesteigert werde, wenn man sie im gekörnten Zustand und in dicker Schicht zur Anwendung bringt. Dieser Erfinder konstruierte auch ein geeignetes Filter und führte das Verfahren der Wiederbelebung (Regenerierung) der Knochenkohle ein, wodurch erst die Rentabilität ihrer Verwendung ermöglicht wurde. Anfänglich, bereits zu Ende des 18. Jahrhunderts, hatte man in den Zuckerraffinerien die Holzkohle als Entfärbungsmittel benutzt – die Entdeckung ihres Entfärbungsvermögens verdanken wir LOWITZ (1785) –, bis dann die Überlegenheit der Knochenkohle nachgewiesen wurde. Später fand SCHATTEN, daß sie nicht nur entfärbend, sondern auch entkalkend und entsalzend auf den Zuckersaft einwirkt.

Herstellung. Das zu verkohlende Knochenmaterial soll möglichst frisch und von harter (dichter) Beschaffenheit sein; denn nur aus solchem läßt sich eine leistungsfähige und oftmalige Wiederbelebung vertragende Kohle erzeugen. Um die Bildung von Glanzkohle zu verhüten und ein möglichst reines Endprodukt zu erhalten, sind die Knochen auf dem Wege der Extraktion völlig zu entfetten. Hiernach werden die entfetteten Knochen auf trockenem Wege poliert (gescheuert), der polierte Knochenschrot auf Nußgröße gebrochen und die mehl- und grießförmigen Anteile durch Absieben entfernt. Der so vorgebrochene und geläuterte Knochenschrot wird verkohlt. Man erhält dann ein hartes und gleichmäßiges Produkt und wenig Pulver.

Beim kontinuierlichen Betriebe benutzt man entweder liegende oder stehende Retorten. Die liegenden Retorten sind den Gasretorten ähnlich und werden wie diese erhitzt. Die bei der Verkohlung der Knochen entstehenden Gase passieren eine mit wenig Wasser gefüllte Vorlage, werden dann gekühlt und in einem Skrubber von Ammoniak und Teer befreit; die stinkenden, übrigbleibenden Gase leitet man in die Feuerung.

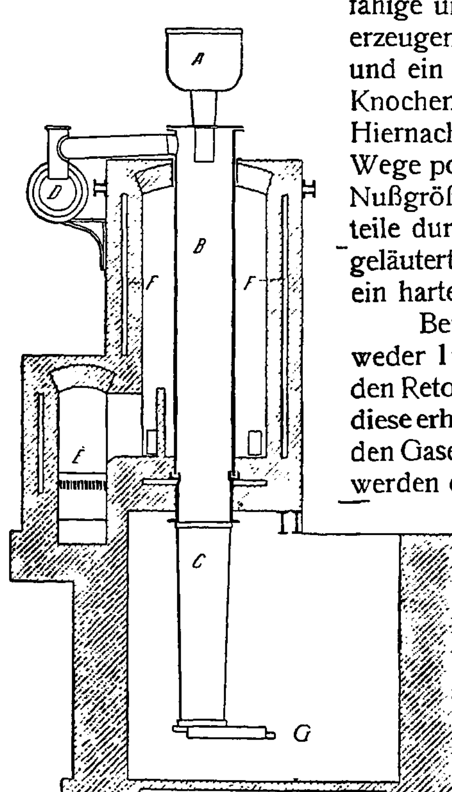


Abb. 215. Knochenverkohlungsofen, System O. RUFF, von H. HIRZEL, Leipzig-Plagwitz.

100 *kg* Knochen geben etwa 40 *kg* Knochenkohle, 8,2 *kg* Ammoniakwasser mit 10% NH_3 und 1,5–2 *kg* Teer neben 8,8 m^3 Gas von guter Leuchtkraft. Das Ammoniakwasser wird genau wie das Gaswasser (Bd. I, 353) weiter verarbeitet, wenn man nicht vorzieht, direkt Ammoniumsulfat zu gewinnen, das allerdings stark gefärbt ist. Der Teer (rohes Teeröl, Hirschornöl) ist eine braunschwarze dicke Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die durch Destillation gereinigt wird. Das so erhaltene ätherische Tieröl, DIPPELs Öl, ist eine gelbe, durchdringend riechende Flüssigkeit, *spez. Gew.* 0,75–0,85, die sich am Licht bräunt. Sie enthält Nitrile, niedrige Fettsäuren, Pyrrol und hauptsächlich Pyridin- und Chinolinbasen und wird als Vergällungsmittel für Alkohol (s. Bd. I, 742) benutzt.

Rationeller als Öfen mit horizontalen Retorten arbeiten die Verkohlungsöfen mit stehenden Retorten. Diese enthalten vertikale Zylinder, die am unteren Ende mit beweglichen Schiebern, oben mit Deckeln versehen sind oder den Vorratsbehälter für die Knochen tragen.

In der Abb. 215 ist ein moderner Knochenverkohlungsofen, System OTTO RUFF, München, ausgeführt von H. HIRZEL, Leipzig-Plagwitz, dargestellt. Er besteht aus 4–12 Retorten *B*, die aus

Schmiedeeisen, Gußeisen oder Schamotte hergestellt sind und deren unterer Teil *C* sich außerhalb des Mauerwerks *F* befindet und deshalb auch nicht von den auf Rost *E* erzeugten Feuergasen umspült wird. Die Abkühlungsverlängerungen *C* sind mit einem Exzenterverschluß *G* versehen. Die Destillationsgase aller Retorten sammeln sich in der Vorlage *D* und werden von da durch einen Kühler geschickt; das nicht kondensierbare Gas wird unter die Feuerung zurückgeleitet. Die Inbetriebsetzung beginnt mit der Beschickung der Retorten mit Knochenschrot aus dem Vorratsgefäß *A*; hierauf wird ihre obere Hälfte *B* der Glühhitze ausgesetzt, nach Ablauf der erfahrungsgemäß festgesetzten Glühzeit die untere, noch unverkohlte Hälfte des Retorteninhalts *C* in einen mit gut schließendem Deckel versehenen Blechzylinder übergeführt und in die obere Hälfte wieder eingefüllt. Im kontinuierlichen Betriebe erfolgt nun in der oberen Hälfte die Verkohlung des frisch eingefüllten Knochengutes. Etwa alle $1\frac{1}{2}^h$ können dann aus dem Exzenterverschluß *G* 20–25 *l* Knochenkohle abgezogen werden.

Außer den Verfahren aus dem vorigen Jahrhundert, wie sie z B. in den *D. R. P.* 238, 6446, 10837, 11304, 16054, 18302, 18716, 19294, 22948, 28597, 29048, 53380, 81889 beschrieben werden, sind an neueren Verfahren zu nennen das der CHEMISCHEN WERKE BROCKHUES A.-G. und H. RAIBLE, nach dem die glühende Kohle in an die Verkokungsretorten unmittelbar anschließenden Räumen gleichzeitig von innen und außen gekühlt wird (*D R. P.* 369 887). P. BAYERSDORFER von der ZUCKERFABRIK FRANKENTHAL entleimt erst entfettete Knochen, tränkt sie dann mit einer Lösung von Kohlenhydraten, Sulfitablauge od. dgl. und glüht schließlich (*D. R. P.* 400 462).

Nach dem Glühen wird die Knochenkohle meist noch mit Salzsäure gereinigt. Vorrichtungen und Verfahren hierzu werden beschrieben in den *D. R. P.* 237, 168 034 u. a. (Vgl. auch J. PARDELLER, Der chem.-techn. Fabrikant **1911**, 989 ff.)

Zusammensetzung. Die Knochenkohle enthält meist nur 6–12% Kohlenstoff; über 80% der Asche bestehen aus Calciumphosphat; daneben finden sich noch ungefähr 8% Calciumcarbonat, ferner Gips, Alkalisalze und 0,1–0,3% Eisenoxyd und gebunder Stickstoff.

Verwendung. Das Filtrieren des zu entfärbenden Gutes durch die Kohle erfolgt meistens unter Druck und, sofern es sich um Zuckersaft handelt, bei erhöhter Temperatur (über 60°). Die gleiche Kohlenmenge wirkt in hoher Schicht besser als in niedriger. Als zweckdienlich haben sich Filtrierzylinder von etwa 0,6 *m* Durchmesser und 6 *m* Höhe erwiesen. Nach dem Einfüllen der Kohle in die Filtrierzylinder wird sie — beim Entfärben wässeriger Flüssigkeiten — zunächst mit heißem Wasser ausgewaschen, um wasserlösliche Anteile und noch anhängenden Kohlenstaub zu entfernen und dann mit gespanntem Wasserdampf gedämpft, um adsorbierte Gase auszutreiben.

Wiederbelebung. Der verhältnismäßig hohe Preis der Knochenkohle macht ihre oftmalige Wiederbenutzung, im Gegensatz zu den aktiven Kohlen, stets erforderlich, und so hat sich denn die chemische Forschung und die Technik mit dem als „Wiederbelebung“ (Regenerierung) bezeichneten Vorgang sehr eingehend beschäftigt. Die in der Zuckerindustrie zur Verwendung gekommene Knochenkohle hat eine Reihe von organischen und anorganischen Stoffen, wie Farbstoffe, Schleime, Eiweiß, Zucker, zahlreiche Salze, insbesondere Kalksalze (Calciumcarbonat und -sulfat, Salze organischer Säuren u. s. w.) aufgenommen. Die organischen Stoffe führt man zwecks der Wiederbelebung durch Gärungs- und Fäulnisvorgänge in gasförmige und wasserlösliche Produkte über, oder man behandelt die Knochenkohle mit alkalischen Flüssigkeiten. Das Calciumsulfat wird durch Behandlung mit Alkalicarbonat in Calciumcarbonat übergeführt und nebst den anderen Kalksalzen durch Behandlung mit Salzsäure in Lösung gebracht.

Die in großer Zahl gemachten Vorschläge zur Herbeiführung einer trockenen, halbnassen oder nassen Gärung haben nur wenig Beifall gefunden. Man ist im Laufe der Zeit dazu übergegangen, den Gärungsvorgang mit dem der Säuerung zu vereinigen; die ausgewaschene Kohle wird unmittelbar, wie sie aus dem Filtrierzylinder kommt, mit der erforderlichen Säuremenge gemischt und dann der alsbald einsetzenden Gärung überlassen. Als Gärungsbehälter dienen zementierte oder mit Granitplatten ausgesetzte Bassins von solcher Größe, daß sie die täglich fertiggestellte Kohlenmenge zu fassen vermögen. Nach Beendigung des Gärvorgangs läßt man die Flüssigkeiten ablaufen, hebt den über der Kohle befindlichen schleimigen Schlamm ab und führt erstere in die Waschmaschine über.

Auf die Gärung folgt die das Entkalken der Kohle bezweckende Säuerung. Gemäß STAMMERS empfehlenswertem Vorgang bringt man die gewaschene Kohle in eiserne, mit Blei ausgekleidete Kastenwagen von 1–2 *hl* Fassungsvermögen, läßt die auf analytischem Wege ermittelte, zur Lösung des von der Kohle absorbierten Kalkes erforderliche Menge sehr verdünnter Salzsäurelösung zulaufen, fährt die Wagen zum Wiederbelebungsraum und entleert dort ihren Inhalt in das Säuerungsbassin. Durch zweckentsprechende Wahl des Verdünnungsgrades der Säure kann man es so einrichten, daß bei Füllung des Kastens mit der Säurelösung ihre Menge zur Lösung des absorbierten Kalkes gerade hinreicht. Übrigens kommt man mit etwa der Hälfte der analytisch ermittelten Säuremenge aus, wenn man nach EISSFELDTS Vorschlage die Knochenkohle nach der Gärung und Säuerung mit dem ammonhaltigen Kondensationswasser (Brüdenwasser) aus den Verdampfapparaten der Zuckerfabriken kocht; es findet dabei anscheinend eine Umsetzung zwischen den unlöslichen Kalksalzen und Ammoniak unter Bildung von löslichen Ammonsalzen und Kalkhydrat statt. Der diesem Zweck dienenden Kocherbatterie hat man eine solche Anordnung gegeben, daß eine kontinuierliche Arbeitsweise ermöglicht wird unter Benutzung der von einem Kocher des Systems gelieferten Dämpfe zur Dämpfung der im Nachbarkessel befindlichen, bereits ausgekochten (entkalkten) Knochenkohle.

Von besonderer Wichtigkeit ist auch die Abscheidung des Gipses, das Entgipsen der wiederzubelebenden Knochenkohle, da der Gips ein sehr schädlicher Bestandteil des Zuckersaftes ist – er stört den Krystallisationsvorgang und wirkt auf den Geschmack des Fabrikats ungünstig ein – und von der Knochenkohle energisch absorbiert wird. Das Entgipsen erfolgt durch längeres Auskochen der Kohle mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, u. zw. ist hierzu, da der von der Kohle absorbierte Gips der Einwirkung des Natriumcarbonats schwer zugänglich ist, nicht nur längeres (6–8stündiges) Kochen, sondern auch etwa die doppelte Menge der analytisch berechneten an Natriumcarbonat erforderlich. Das Entgipsen schaltet man zwischen dem Gärungsvorgang und dem Entkalken ein, weil ja das aus dem Gips entstehende Calciumcarbonat durch Salzsaure zur Lösung gebracht werden muß. Schließlich sei noch bemerkt, daß beim Glühen gipshaltiger Kohle Schwefelcalcium gebildet wird, das bei der Berührung des Zuckersaftes mit kupfernen oder eisernen Flächen unerwünschte Färbung durch Bildung von Schwefelmetall hervorruft.

Um die in wasserlösliche Form gebrachten Verunreinigungen aus der Kohle zu entfernen, bedarf es einer sehr ausgiebigen Waschung, wofür eine ganze Reihe maschineller Vorrichtungen angegeben worden sind. Die gewaschene Kohle wird zunächst mittels überhitzten Wasserdampfes unter erhöhtem Luftdruck ausgedämpft, dann auf der Darre getrocknet und schließlich geglüht zur Verkohlung der organischen Anteile, die trotz der umfangreichen und mannigfaltigen Reinigungsarbeit noch in der Kohle verblieben sind. Hierbei ist es von Wichtigkeit, daß der Mittelweg zwischen zu schwacher und zu starker Glühung innegehalten werde, da im ersten Fall besonders die Fähigkeit, Ätzkalk zu absorbieren, Einbuße erleidet, während im entgegengesetzten Fall durch Schädigung der porösen Struktur in erster Linie das Entfärbungsvermögen geschwächt wird. Die Anordnung der Glühöfen ist ähnlich wie die der Verkohlungsöfen.

Viel Verbreitung hat anscheinend die von SCHATTEN angegebene Bauart gefunden, bei der eine größere Zahl Glührohre reihenweise in einem hohen Feuerraum liegen. Der Glühofen wird von UHLAND, Leipzig, hergestellt und ähnelt in seiner Ausführung dem in der ersten Auflage, Bd. VII, 81, Abb. 23 dargestellten Verkohlungsofen. Ausfuhrlich sind diese Wiederbelebungsöfen in den Handbuchern über Zucker (s. d.) beschrieben, worauf verwiesen werden muß. Im übrigen ist die Verwendung von Knochenkohle zur Filtration des Saftes zurückgegangen. Sie wird aber in der Industrie des Starkezuckers (s. d.) immer noch benutzt.

Reinigung. Für besondere Zwecke, wie Reinigung von Alkaloiden, pharmazeutischen Produkten, Wein oder sonstigen organischen Substanzen wird, soweit man nicht inzwischen zur Verwendung hochaktiver E-Kohlen übergegangen ist, völlig neutrale und möglichst aschefreie Knochenkohle benötigt. Derartige Produkte gewinnt man am zweckmäßigsten durch Behandeln von Knochenkohlepulver mit verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Auswaschen der Kohle bis zur neutralen Reaktion. Als Nebenprodukt erhält man eine schwach saure Lösung von saurem Calciumphosphat, die man zweckmäßig mittels Calciumhydroxyds in Dicalciumphosphat überführt, das als Zusatz zu Futtermitteln (Futterkalk) sowie als Düngemittel (Bd. IV, 56) Verwendung findet. Die Apparatur ist eingehend von PARDELLER (Der chemisch-technische Fabrikant, Beiblatt zur *Seifensieder-Ztg.* **1911**, 953 f.) beschrieben. G. BANTI (*D. R. P.* 168 034) schlägt schweflige Säure zur Reinigung der Knochenkohle vor; jedoch dürfte diese Methode kaum Vorzüge vor der Salzsäurereinigung besitzen.

Die auf diese Weise erhaltene Kohle ist, solange man auf eine Trocknung verzichtet, ein Entfärbungsmittel von ausgezeichneter Wirkung. Es findet u. a. ausgedehnte Verwendung in der Kellerwirtschaft zum Entfärben der Schilcherweine u. s. w. und wird in den Handel gebracht unter folgenden Bezeichnungen: Noir oenologique, SOC. CHIM. DE L'ESCANT, Hemixem-Anvers und FABRIQUES DES PRODUITS CHIMIQUES DE JÉMAPPES, Belgien; Ultra-Carbone, Negril, LA LITTORALE, Béziers; Aktiv-Kohle, CIE. FRANÇ. DES PRODUITS ORGANO-CHIMIQUES, früher SOC. DES ENGRAIS ET NOIR ANIMAL, Corbie; Noir animal en pâte, T. LAFFORT ET CIE., Paris; auch Carbo animalis, *Merck*, ist wahrscheinlich aus Knochenkohle hergestellt.

Von anderen für Adsorptionszwecke benutzten Kohlearten verdienen noch folgende kurze Erwähnung:

3. Blutkohle. Zur Herstellung von Blutkohle dampft man ein Gemisch von 8 Tl. Blut mit 1 Tl. Kaliumcarbonat ein, glüht unter Luftabschluß, pulvert die verkohlte Masse und behandelt sie zur Entfernung der in Wasser und schwachen Säuren löslichen Anteile zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und schließlich mit heißem Wasser bis zu dessen neutraler Reaktion. 10 000 Tl. trockener Blutmasse liefern etwa 1000 Tl. Blutkohle. Die Verwendung der Blutkohle ist heut-

zutage recht beschränkt. Je geringer das Volumengewicht der Blutkohle ist, umso größer ist ihr Adsorptionsvermögen. Bei der mikroskopischen Untersuchung sollen die Teilchen sich nicht als Platten, sondern als vielfach verzweigte Formengebilde zu erkennen geben. Man prüft sie ferner auf einen Gehalt an Cyanverbindungen.

4. *Tierkohle.* Hierunter versteht man Produkte, die sowohl aus Knochen wie auch aus Blut- bzw. Fleischabfällen hergestellt sind (s. GLÄSSNER und SUIDA, *A.* 357, 126). Sie wurde früher meist aus dem Rückstand (Schwärze, Satz) hergestellt, der bei der Blutlaugensalzfabrikation aus verkohlten tierischen Abfällen und Pottasche (s. Bd. III, 488) nach dem Auslaugen verbleibt. Da dieses Verfahren zur Gewinnung von Blutlaugensalz aber aufgegeben ist, so dürften die besonders wirksamen Sorten von Tierkohle entweder identisch mit Blutkohle (s. o.) oder gereinigter Knochenkohle sein. Die Verkohlung von Blut- und anderen tierischen Abfällen wird zweckmäßig in feuerbeheizten Rührwerken vorgenommen, wie solche Bd. I, 107, Abb. 70 dargestellt sind.

Während 100 *g* durch Verkohlen von Blut hergestellte Kohle 9,7 *g* Krystallviolett adsorbieren nimmt die gleiche Menge von Blutkohle, die unter Verwendung von Pottasche gewonnen wurde, 30,55 *g* des Farbstoffs auf. Die so hergestellte Kohle scheint das größte Entfärbungsvermögen zu besitzen.

Tierkohle zur Behandlung von Vergiftungen (Strychnin, Morphin, Phenol, Cholera) darf nach den Angaben von WIECHOWSKI (Pharmaz. Post 38, 381) nicht unter Zusatz von Zinkchlorid oder Schwefelsäure, sondern muß durch alkalische Verkohlung gewonnen werden. Jedoch dürften diese Angaben heute kaum mehr zutreffen. Am besten wirkt Kaliumcarbonat; jedoch kann ein Teil desselben durch Kalk ersetzt werden. Die Erhitzung wird bei 900–1000° durchgeführt und bis zur völligen Entgasung getrieben. Die heiße Kohle wird dann mit Wasser abgelöscht und Lösliches entfernt. Stickstoffreiche Produkte liefern die besten Kohlen. In folgender Reihe sind die Ausgangsprodukte, mit der Güte der erhaltenen Kohlen ansteigend, angeordnet: Rohrzucker, Holz, Leimkuchen, Biergeläger, Insekten, Leim, Casein, Badeschwamm, Fischschuppen, Eier, Fleisch, Blut, Horn, Federn, Peptone, Fleischextrakt. Mit Formaldehyd behandeltes Eiweiß liefert schlechte Kohlen. Die Ausbeute hängt vom Ausgangsmaterial ab und schwankt zwischen 3 und 16%.

Verwendung. Zur Entfernung von Giften aus dem Darm, die entweder von außen eingeführt wurden oder durch Bakterien (Cholera) produziert wurden. Man gibt gleichzeitig ein Abführmittel (Glaubersalz), um die mit Bakterien verseuchte Kohle aus dem Darm zu entfernen. Ferner in der Chirurgie gegen gewebezerstörende Eiterungen.

5. *Holzkohle* (Pflanzenkohle). Die Herstellung ist im Artikel „Holzverkohlung" (Bd. VI, 171) eingehend geschildert. Ihre hauptsächlichste Verwendung findet die Holzkohle in der Spiritusfabrikation als Raffinationsreagens (s. Bd. I, 729). Man bevorzugt für diesen Zweck die Kohle von Linde, Birke, Pappel und Weide. Zur Wiederbelebung wird die benutzte Kohle in bekannter Weise unter Luftabschluß geglüht. Da die Kohle umso wirksamer ist, je öfter sie durch Ausglühen regeneriert ist, so dürfte es sich in Wirklichkeit um aktive Kohle handeln. Der bei der Regenerierung anfallende Gruß und Staub dient nach dem Vermahlen als sehr gutes Entfärbungsmittel (Entfärbungskohle KAHLBAUM).

6. *Lederkohle.* Sie wird durch Verkohlung von sonst nicht verwertbaren Lederabfällen, insbesondere abgenutztem Schuhzeug, hergestellt und im Gemisch mit anderen stickstoffhaltigen Kohlenarten zur Zementierung von Eisen (Einsatzhärtung) verwendet.

Untersuchung. Bei der großen technischen Wichtigkeit der Kohle als Adsorptionsmittel hat es nicht an Versuchen gefehlt, festzustellen, welche Eigenschaften für eine gut adsorbierende Kohle wichtig sind. Nach W. MECKLENBURG (*Ztschr. angew. Chem.* 37, 873 [1924]; s. unter anderen H. FREUNDLICH, Grundzüge der Kolloidlehre, S. 34ff., Leipzig 1924) werden die Eigenschaften einer aktiven Kohle beeinflußt von der Größe der Oberfläche, von der Größe ihres Capillarraumes, vom Querschnitt der Capillaren, von der Teilchengröße und dem chemischen Charakter der Oberfläche. Allgemeine Regeln lassen sich ebensowenig für die Herstellung wie für die Prüfung aktiver Kohlen geben. So verschieden die Verfahren sind, die zu ihrer Herstellung führen, so verschieden sind auch die erzielten Produkte in ihrem ganzen Charakter. Bei aktiver Holzkohle kommt es anscheinend darauf an, daß die Holzstruktur durch eine milde Behandlung beim Verkohlen möglichst erhalten bleibt und daß die Kohle nicht zusammensintert. Eine Universalmethode, eine Wertbestimmung der aktiven Kohle für die verschiedenen Anwendungsgebiete gibt es nicht.

In der Praxis der E-Kohle-Prüfung hat sich bewährt die Methylenblau-Prüfung nach WIECHOWSKI: Man schüttelt 100 *mg* der bei 120° getrockneten, zu untersuchenden Kohlen 1' lang mit steigenden Mengen einer 0,15%igen Methylenblaulösung. Als Grenze wird diejenige Menge bezeichnet, bei der die Farbe der Flüssigkeit nach dem Zentrifugieren noch gerade sichtbar ist.

Nach G. JOACHIMOGLU (*Biochem. Ztschr.* 77, 1 [1916]) verwendet man an Stelle der Methylenblaulosung mit Vorteil Jodlosung zur Bestimmung des Adsorptionsvermogens einer aktiven Kohle. Man schuttelt 50 *cm*³ *n*/₁₀-Jodlosung mit 0,2 *g* Kohle 30′ lang, zentrifugiert alsdann scharf und titriert 25 *cm*³ der Flussigkeit. Die Mindestforderung fur eine medizinisch verwendbare Kohle ist: Adsorption von 10 *cm*³ *n*/₁₀-Jodlosung durch 0,1 *g* Kohle.

Für die Praxis der Zuckerindustrie wichtig ist die Prüfung gegenüber verdünnter Melasselösung (vgl. Zucker).

Auch für A-Kohlen ist die Beladungsfähigkeit gegenüber demjenigen Agens festzustellen, für das sie Anwendung finden. Doch gibt die Prüfung gegenüber Benzoldampf (Gleichgewichtsbeladung mit $^9/_{10}$, $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ gesättigtem Dampf) ein gutes generelles Charakteristikum.

Medizinische Kohlen müssen natürlich frei von Metall- und Cyanverbindungen sein und dürfen höchstens 4% Asche enthalten.

Literatur: FRIEDBERG, Fabrikation der Knochenkohle und des Tierols. Wien und Leipzig 1877; Verwertung der Knochen auf chemischem Wege Wien, Leipzig 1884. – G. LUNGE und H. KÖHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks, Bd II, 99. Braunschweig 1912. – H KÖHLER, Die Fabrikation des Rußes und der Schwarze. Braunschweig 1912, sowie die auf S. 623, 642 angegebene Literatur. *J. Reitstötter (R. Kissling).*

II. Schwärzen.

Unter Schwärze versteht man die verkohlten Reste tierischer oder pflanzlicher Stoffe, welche also als wesentlichen Bestandteil neben Kohlenstoff einen Aschengehalt besitzen. Die Schwärzen werden als Wasser-, Leim- und Olfarben verwendet und auch für billigere Lackanstriche. Je nach dem Verwendungszweck ist die Auswahl des Rohmaterials verschieden. Deckkraft und Trockenfähigkeit, Tiefe und Reinheit des Farbtons, Feinheit des Kornes, die auch durch die Menge und Art des Aschengehalts beeinflußt wird, sind bei den verschiedenen Schwärzesorten gänzlich voneinander abweichend. Bezüglich der Trockenfähigkeit der Schwärzen hat man beobachtet, daß sie in dem Grade abnimmt, wie der Gehalt an Kohle anwächst.

Als mindestwertige Schwärze kommt die beim Verschwelen von bituminöser Braunkohle (Bd. **II**, 589) gewonnene Grude in Betracht. Auch die in Messel bei Darmstadt von der Schieferöldestillation (s. Schieferöle) herrührenden Rückstände liefern nach entsprechender Behandlung erhebliche Mengen schwarzen Farbpulvers, das besonders in Mischung mit Kalkfarben zum Maueranstrich verwendet wird. Auch manche Sorten erdiger Braunkohle werden bei Kassel und in Nassau zu Farbpulvern verkokt, und aus Nordamerika wird als Tennessee-Mineralschwarz ein durch Glühen von bituminösem Schiefer unter Luftabschluß erhaltenes Produkt nach Deutschland eingeführt. In den meisten Fällen werden die hier genannten Rückstände der Destillations-, Schwel- und Verkohlungsprozesse von einigen wenigen Sonderfabriken aufgekauft, welche sich mit ihrer Umarbeitung auf Farbmaterial befassen.

Der Umstand, daß einmal diese Kohlen- und Ölbearbeitungsrückstände jederzeit in unbeschränkten Mengen und zu sehr mäßigen Preisen zu haben sind und daß die Verfahren zur Gewinnung kornfeinster und reiner Farbprodukte weit fortgeschritten sind, hat zur Folge gehabt, daß die aus anderen Rohmaterialien gewonnenen Schwärzen, soweit sie als Farbmaterial in Betracht kommen, allmählich immer weiter in den Hintergrund getreten und daß die auf das verwendete Rohmaterial begründeten Sortenbezeichnungen nicht mehr immer zuverlässig sind, sondern nur als allgemeine Qualitätsbezeichnung aufgefaßt werden müssen.

Unter spanischer oder schwarzer Kreide versteht man einen Tonschiefer, der durch kohlige und metallische Stoffe schwarz oder blauschwarz gefarbt ist. Die beste Sorte findet sich in Spanien, aber auch Italien, die Schweiz und Deutschland (bei Bayreuth und Osnabrück) liefern brauchbare Funde.

Es sind zunächst gewisse Laubhölzer: Erle, Linde, Pappel, Weide, welche eine lockere und weiche Kohle ergeben, die aber fur Farbzwecke weniger beliebt ist. Aber der Glühruckstand junger Schößlinge des Rebstocks und der Weintrester ergibt unter dem Namen Rebschwarz ein gut deckendes tiefgefarbtes Schwarz, welches auch als Weinschwarz, Pariserschwarz vertrieben wird. Wenn man die von der Weingarung zurückbleibenden Treber nach Abdestillieren des Alkohols trocknet dann in verkitteten Eisentöpfen so lange gluht, bis keine brennbaren Gase mehr entweichen,

den Topfinhalt dann mit Wasser auslaugt, um das durch Zersetzung des weinsauren Kaliums entstandene kohlensaure Kalium zu entfernen, so erhält man ein tiefes, samtschwarzartiges Produkt mit wenig mehr als 2% Aschegehalt, welches als Frankfurter Schwarz gehandelt wird. Weintreber und Trester und das geeignete Holz stehen nur in beschränkten Mengen und nur zu gewissen Zeiten zur Verfugung; die Produktion ist daher beschränkt. Verwendet werden diese Schwarzsorten besonders für die Herstellung von Tapeten und Buntpapier, Stempelfarben, Signiertuschen, in der Kunst- und Dekorationsmalerei und die allerfeinsten Sorten für Kupferdruckschwärze, während für den Buch- und Steindruck selbst diese Schwärzen noch zu grob und zu wenig ausgiebig sind.

Als Kernschwarz oder spanisches Schwarz wurde früher die Kohle aus den Kernen des Steinobstes (Kirsch-, Pflaumenkerne) und aus den Schalen der Nüsse und Mandeln auf den Markt gebracht.

Bei Herstellung der körnigen Knochenkohle (s. Bd. VII, 624) ergibt sich ein feinkörniger Abfall, der vermahlen wird und als geringere Schwärzesorte unter dem Namen Bein-, Knochen- oder Kölnerschwarz in den Handel kommt. Aus ihm wird besonders Schuhwichse (s. d.) in großen Mengen dargestellt.

Die feinsten Sorten Knochenschwarz werden aus kleinen, knorpelfreien, entfetteten Knochen, besonders aber aus Elfenbein (Abfall der Klavierfabriken und Drechslereien) durch mäßiges Glühen in verkitteten Tiegeln erhalten. Der abgekühlte Glührückstand wird gestampft, gemahlen und geschlämmt und als Elfenbeinschwarz in den Handel gebracht. Die Schwärze enthält etwa 10% Kohle und besitzt ein besonders kräftiges Trockenvermögen als Ölfarbe. Besonders feine Sorten werden durch Behandlung mit Salzsäure erhalten, welche das phosphorsaure Calcium löst und entfernt.

Zum Entwerfen der Zeichnungen benutzen Künstler und Architekten die sog. Reißkohle, Zeichenkohle, deren Spuren und Striche auf Papier und Leinwand leicht abgeklopft oder fortgewischt werden können. Diese Kohlenstäbe werden aus Lindenholz oder Haselnußholz und einigen anderen weichen Hölzern durch Glühen in verschlossenen Büchsen erhalten.

Eine sehr wertvolle Schwärze ist die jetzt noch zuweilen hergestellte Lederschwärze oder Lederruß, welche durch Verkohlen von Lederabfällen mit Schwefelsäure erhalten wird (s. auch Lederkohle, Bd. VI, 627). In früheren Zeiten haben auch Blut und Hornabfälle als Rohmaterial für die Schwärzefabrikation gedient.

Die Erhitzung der Kohle darf nicht zu hoch getrieben werden, da sonst eine Verkokung und Sinterung der Kohle stattfindet, in deren Folge die Ausgiebigkeit und Feinheit beeinträchtigt wird, die Tiefe der Schwärze leidet und die Kohle grau wird. Frischgeglühte Schwärze – ebenso wie Ruß – wirkt als Pyrophor; es müssen daher die mit dem Glühgut gefüllten Gefäße längere Zeit bis zur völligen Abkühlung stehen bleiben, bevor sie entleert werden.

Technische Herstellung. Der Glühprozeß der zu verkohlenden Substanzen kann in verschiedenartiger Weise vorgenommen werden; die einfachste war die der Meilerverkohlung (s. Bd. VI, 177), welche aber infolge der gesteigerten Ansprüche nicht mehr genügt. Man bediente sich zunächst des Verfahrens, welches auch für die Darstellung der Knochenkohle (s. Bd. VI, 624) üblich war und darin besteht, das Material in eisernen oder irdenen Töpfen zu glühen. Es wird in die Töpfe eingedrückt; diese werden mit einem leicht verstrichenen, aber durchlässigen Verschluß versehen und über- und nebeneinander in einen Ofen eingebaut, wie ihn Abb. 216 darstellt.

In diesem Ofen bringt man die Beschickung innerhalb etwa 20^h auf Dunkelrotglut und erhält sie etwa 6^h bei dieser Temperatur. Die sich entwickelnden brennbaren Gase entweichen aus den Töpfen und verbrennen in der von unten aufsteigenden Flamme, wodurch diese zugleich für eine gleichmäßige Erhitzung der übereinandergebauten Töpfe sorgt. Nach Beendigung des Glühens wird der Ofen vollkommen verschlossen, besonders Feuer- und Aschenfalltür und Schornsteinschieber, und bis zur völligen Auskühlung sich selbst überlassen; erst dann geht man unter Beobachtung der gebotenen Vorsicht an die Entleerung.

Abb. 216. Ofen zum Calcinieren nach KOEHLER.

In der Abb. 216 veranschaulicht *A* den Raum, in welchem die Töpfe auf den Gewölbebogen *D* aufgebaut werden. *C* stellt den Rost mit dem darunterliegenden Aschenfall *B* dar. Die Flammen der Heizung streichen durch die Zwischenräume *E* zu den aufgebauten Töpfen hinauf. Durch die Arbeitsöffnung *K* wird der Ofen mit den Töpfen beschickt und entleert. Oben ist der Ofen mit einem feuerfesten Gewölbe abgedeckt, welches an den 4 Ecken *F* je einen Durchgang zum Zug *G* hat, der durch die Schrauben *H* reguliert werden kann und in die Esse *I* mündet.

Mängel dieses Glühverfahrens sind, daß die durch die Abkühlung unterbrochene Arbeit schon an sich durch das Packen und Entleeren der Töpfe viel Zeit und einen übermäßigen Feuerungsaufwand erfordert. Man erbaute daher Glühöfen, welche einen Dauerbetrieb zulassen, und hat davon verschiedene Konstruktionen in Betrieb, welche mit liegenden oder mit stehenden Retorten (Abb. 217)

arbeiten auch die Gewinnung von Nebenprodukten gestatten und mit direktem Feuer oder indirekt geheizt werden.

Aus dem Vorfeuerungsraum *P* ziehen die Heizgase in den Glühraum *C*, in dem 5 Retorten *G* eingebaut sind, sie finden ihren Halt in der Deckplatte *E* und Bodenplatte *F*, welche je 3 *cm* stark, aus Eisen, den Glühraum oben und unten begrenzen Durch 2 Öffnungen *D* ziehen die Feuergase in die Esse ab Oberhalb des Glühraums *C* befindet sich der ebenfalls abgeschlossene Raum *R*, in den 5 Trichter *K* in die Retorten nicht ganz abgedichtet eingehängt sind. Während des Glühens treten die sich aus dem Glühgut entwickelnden Gase in den Raum *R* ein und werden durch das Rohr *N* unter die Feuerung zur Verbrennung abgesaugt Nach unten münden die Retorten in die Kühlzylinder *H*, welche 15 *cm* tief in einen Wasserbehälter eintauchen Die Retorten sind 1,69 *m* hoch und 220 *mm* weit bei 25 *mm* Wandstärke.

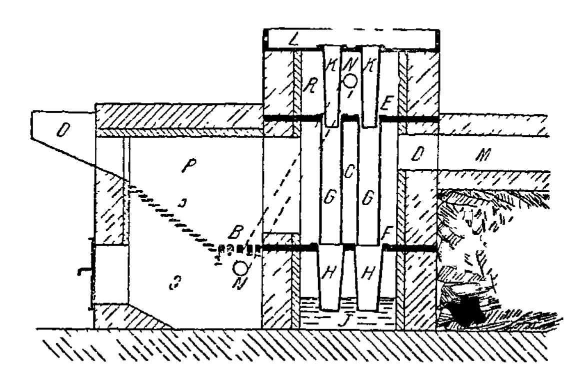


Abb. 217. Ofen mit stehenden Retorten.

Der Betrieb wird in der Weise eingeleitet, daß man die Retorten mit den anhängenden Kühlzylindern von der Vorratsstelle auf der Platte *L* aus vollkommen füllt, wobei ein Teil der Füllung unten im Wasserbehälter austritt. Nachdem die Retortenfüllung entsprechend lange auf Rotglut erhitzt worden ist, zieht man mit einer Krücke den Haufen im Wasserbehälter beiseite, wodurch der Retorteninhalt nachrutscht, in den Kühlzylinder und später in den Wasserbehälter eintritt, während von *L* aus sich die Füllung der Retorte durch die Trichter ergänzt. Die ausgeglühte Kohle sammelt sich unter Wasser an, in dem sie schnell abgekühlt und durch Auslaugen von den löslichen Anteilen der Asche befreit wird. Es empfiehlt sich mit Rücksicht auf Ausbeute und Feinheit des Endprodukts, nur gut getrocknetes Rohmaterial zur Verkohlung zu bringen. Um dies zu erzielen, sind die Rauchkanäle *M* in einer Weise ausgestaltet, daß sie zum Trocknen der zu glühenden Stoffe dienen können.

In ähnlicher Weise sind andere Öfen mit stehenden und liegenden Retorten ausgestattet, z. B. von ILLGEN (*Journ. f. Gasbel.* 1872, Nr. 5) und der Firma H. HIRZEL, Leipzig (vgl. S. 624, Abb. 215).

Einen Glühofen für zerkleinertes Material, wie Späne, extrahierte Farbhölzer, Gerberlohe u. dgl., hat HALLIDAY als Apparat mit ununterbrochenem Betrieb angegeben, den die Abb. 218 veranschaulicht.

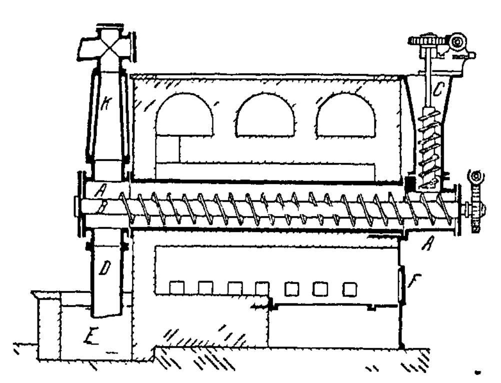


Abb. 218 Kontinuierlich arbeitender Verkohlungsofen von HALLIDAY.

Er besteht aus einer langen liegenden Retorte *A*, welche von unten befeuert wird und in deren ganzer Länge eine Transportschnecke gelagert ist. An beiden Enden ragt die Retorte aus dem Mauerwerk des Ofens hervor und nimmt rechts das Füllrohr *C* auf, das nach oben trichterartig erweitert ist und ebenfalls eine Transportschnecke enthält. Durch dieses Rohr wird die zu glühende Masse eingefüllt und der Retorte zugeführt. Nachdem das Glühgut die Retorte durchlaufen hat, gelangt es durch die Bewegung der Schnecke *B* in den linksseitigen Vorsprung und fällt durch das absteigende Rohr *D* in den Wasserbehälter *E*. Die während des Glühens aus dem Material sich entbindenden Dämpfe, Gase und Destillate werden durch das aufsteigende Rohr *K* abgeführt. Je nachdem, ob die zu glühende Masse eine kürzere oder längere Behandlung in der Hitze erfordert, kann die Rotationsgeschwindigkeit der Transportschnecke eingestellt werden; und da das Glühgut einer unausgesetzten mischenden Bewegung durch die Transportschnecke ausgesetzt ist, so ist eine sehr gleichmäßige Erhitzung durch die ganze Masse gewährleistet.

Nachdem das Material den Glühprozeß und die damit meist verbundene Auslaugung mit Wasser durchgemacht hat, wird es zunächst getrocknet und dann der mechanischen Zerkleinerung unterworfen, welche in Mahltrommeln, Desintegratoren,

Kugelmühlen, Kollergängen in der an anderer Stelle (Bd. IV, 467) schon geschilderten Weise vorgenommen wird; sehr wertvolle und besonders feine Schwärzen werden auch noch auf dem Naßmahlgang behandelt und der Schlämmerei unterworfen. Das Schlämmgut wird dann durch Filterpressen getrieben und der Preßkuchen in der üblichen Weise getrocknet und abermals vermahlen. Die HARTSTOFF METALL A. G., Berlin-Cöpenick, stellte eine sehr feine Schwärze (sie nennt es Ruß) her, indem möglichst aschenarme Kohle (Holzkohle, graphitische Kohle, Steinkohle, Graphit) in Rollfässern durch Stahlkugeln von weniger als 1 *mm* Durchmesser bei hoher Geschwindigkeit und mit schnellbewegter Luftströmung zerkleinert wird.

Verwendung finden die Schwärzen in erster Linie als Körperfarben. Die geringeren Kohlen- und Schieferschwarzsorten dienen für Kalkanstriche, also Wasserfarben; bessere Sorten finden in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation für Schablonen- und Signierfarben Verwendung; die feinsten Qualitäten, wie Elfenbeinschwarz, ergeben vortreffliche Malerfarben für Dekorations- und Kunstmaler. Das Deckvermögen ist in Wasser besser als in Öl; in letzterer Anreibung trocknen die Farben schlecht. Für graphische Farben sind Schwärzen ihres mangelhaften Deckvermögens und ihrer geringen Ausgiebigkeit wegen nicht brauchbar; nur für gewisse Kupferdruckfarben werden bessere Schwärzesorten verwendet. Erhebliche Mengen von Beinschwarz werden auf Lederschwärze, Stiefelwichse, Hufschwärze und für ähnliche Zwecke verarbeitet.

III. Ruß.

Von wesentlich höherer Bedeutung für die Farbenindustrie als die Schwärzen ist der Ruß, der ziemlich reinen Kohlenstoff darstellt und in seinen verschiedenen Sorten ein außerordentlich kornfeines, deckkräftiges und tiefschwarzes, dabei das von allen Farbmaterialien widerstandsfähigste und allen Bindemitteln gegenüber indifferenteste Pigment darstellt. Die Ruße entstehen durch pyrogene Zersetzung bzw. unvollständige Verbrennung kohlenstoffhaltiger Verbindungen bzw. der aus solchen bei Erhitzung sich entwickelnden Dämpfe und Gase.

Man nahm früher an, daß in der leuchtenden und rußenden Flamme die durch Erhitzung von Kohlenwasserstoffen entstandenen Gase unvollständig verbrennen und daß, da der Wasserstoff leichter brennbar als Kohlenstoff ist, jener zuerst verbrenne, während der freigewordene Kohlenstoff durch die Verbrennungswärme des Wasserstoffs zum Glühen gebracht werde und erst im äußeren Teil des Flammenkegels mit dem Sauerstoff in Berührung und damit zur Verbrennung komme. DIXON zeigte 1905, daß bei der Explosion eines Gemisches von Äthylen und Sauerstoff nicht Wasser und freier Kohlenstoff, sondern Kohlenoxyd und Wasserstoff sich bilden. Andere Forscher wiesen nach, daß in dem blauen Kegel einer leuchtenden Flamme Wasserstoff fast gar nicht verbrennt, wohl aber Kohlenoxyd entsteht. Hieraus geht also hervor, daß der Kohlenstoff bei einer teilweisen Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs zuerst in Mitleidenschaft gezogen wird und daß die Kohle durch hohe Temperatur abgeschieden wird, wenn der Sauerstoff- bzw. Luftzutritt zu einer Flamme so weit beschränkt wird, daß der Kohlenstoff nicht verbrannt werden kann, oder wenn eine Abkühlung bis unter die Entzündungstemperatur des Kohlenstoffs stattfindet.

K. HEUMANN gelang es, Beweise zu erbringen, daß feste Kohlenpartikelchen (Ruß) in den leuchtenden Flammen vorhanden sind. Die aus glühenden Gasen und Dämpfen bestehenden Flammen geben auf einer von der Sonne beschienenen weißen Fläche keinen Schatten; leuchtende Kerzen- oder Gasflammen liefern scharf abgegrenzte Schatten, welche genau dem Leuchtmantel der Flamme entsprechen; noch drastischer tritt diese Schattenerscheinung bei einer stark rußenden Terpentinölflamme in die Erscheinung. Auf Grund seiner vielseitigen Arbeiten auf diesem Gebiete kommt HEUMANN zu nachstehender zusammenfassenden Schlußfolgerung: „Die kohlenstoffhaltigen Leuchtmaterialien können in zweierlei Art verbrennen: leuchtend, d. h. unter Kohleabscheidung in der Flamme, und nichtleuchtend, d. i. ohne diesen Zwischenprozeß. Zu der erstgenannten Verbrennungsart ist eine gewisse, von der Natur des Brennstoffs abhängige hohe Temperatur der Flamme nötig, während die durch irgendwelche Mittel an der Erreichung jener Grenztemperatur gehinderte Flamme nicht imstande ist, jene Ausscheidung von Kohlenstoff zu bewirken."

Schon DAVY erklärte die Entstehung des Rußes damit, daß die im Innern der Flamme herrschende hohe Temperatur eine Zersetzung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe bewirke; wenn Luft beigemischt werde, so werde die Abscheidung des Kohlenstoffs verhindert, da er vollständig verbrannt werde, wodurch auch das Leuchten der Flamme aufhöre. Diese Anschauung hat durch die Versuche BERTHELOTS und vieler anderer Forscher ihre Bestätigung gefunden. Werden Dämpfe von Kohlenwasserstoffen in einem glühenden Rohr hohen Hitzegraden ausgesetzt, so spalten sie zunächst Wasserstoff ab und bilden beständigere Verbindungen; bei noch höherer Erhitzung zerfallen sie in ihre Elemente Wasserstoff und Kohlenstoff (Ruß). Auf diesen Vorgang und ferner auf die Tatsache, daß der elektrische Funke Dämpfe und gasförmige Kohlenwasserstoffe, am besten unter Druck, allein oder

in Mischung mit anderen Gasen unter Abscheidung von Kohlenstoff zerlegt, sind Verfahren zu Gewinnung von Ruß gegrundet worden.

Der in unseren häuslichen und industriellen Feuerungsanlagen entstehende Ruß, welcher sich in den Abzügen und Essen niederschlägt, ist in früheren Zeiten wohl für weniger anspruchsvolle Zwecke als Farbe verwendet worden. In diesen Abzugseinrichtungen schlägt sich zunächst der sog. Glanzruß nieder; er stellt eine glänzende, tiefschwarze Masse dar, verdankt aber seine Färbung weniger seinem Rußgehalt als vielmehr den Produkten der trockenen Destillation, dem Teer, Brandharzen, Ölen und Empyreuma, welche sich aus dem Brennmaterial entwickeln und nahe der Feuerung an den Wandungen der Züge verdichten und absetzen. Dieser Glanzruß enthält Kreosot und Asche; man hat ihn früher sorgfältig gepulvert und geschlämmt und als braune Farbe, Bister, in der Kunstmalerei verwendet. Je weiter der Ruß in den Abzügen fortgetrieben wird, umso feiner und leichter und dabei trockener setzt er sich ab. Er ist aber durch mitgeführte Flugasche immer mehr oder minder verunreinigt, so daß auch dieses, Flatterruß genannte Produkt fast gar nicht verwendbar ist, obgleich es sich tagtäglich in sehr erheblichen Mengen bildet und obendrein sich in hohem Grade belästigend bemerkbar macht, so z. B. in der besonders im Winter über London lagernden Dunstwolke, welche — wie man geschätzt hat — 50 000 *kg* Ruß enthalten soll. DENNSTEDT und HASSLER stellten fest, daß in den von ihnen untersuchten Proben von Steinkohlenruß in Hamburg bis 26,2%, im Durchschnitt 12,9% Ammoniumsulfat enthalten war, und berechneten, daß in Hamburg jährlich etwa 400 *t* dieses Düngemittels durch Beseitigung des Rußes verlorengehen.

Die Gewinnung von Ruß, der allmählich eine sehr vielseitige Verwendung gefunden hat, ist zu einer bedeutenden Industrie angewachsen. Die Bezeichnung Kienruß deutet darauf hin, daß man anfänglich den Ruß aus Harz oder harzhaltigen Hölzern oder Abfällen gewann; diese Bezeichnung ist auch heute noch nicht ganz außer Gebrauch gekommen, wenn sie auch in keiner Weise mehr zutreffend ist. Der aus Harz gewonnene Ruß ist grau und sehr wenig ausgiebig und heute keine konkurrenzfähige Ware mehr.

Man stellt jetzt den Ruß in der Weise her, daß man das aus Kohlenwasserstoffen bestehende Rohmaterial entweder in offener Flamme verbrennt, welches Verfahren den sog. Flammruß ergibt, oder daß die Flamme durch einen Docht in einer Lampe erzeugt wird, in welchem Fall man Lampenruß erhält; findet vor der Verbrennung eine Vergasung des Rohmaterials statt oder ist dieses gasförmig (Naturgas, Acetylen), so erhält man Gasruß.

1. Flammruß. Er wird im allgemeinen auf die Weise gewonnen, daß man in einer offenen Feuerstelle, einer gemauerten Wanne oder eisernen Schale u. s. w., das Rohmaterial unter entsprechender Regelung des Luftzutritts verbrennen läßt und den sich bildenden Ruß in dazu geeigneten Räumen (Kammern) auffängt und sammelt. Neben dem schon erwähnten harzhaltigen Holz der Fichte, Kiefer und Föhre und Abfällen der Pechsiederei hat man auch aus Stein- und Braunkohlen Ruß gewonnen; die dazu dienenden Ofenanlagen, von denen vereinzelte vielleicht heute noch im badischen Schwarzwald oder in Bayern in Betrieb sein mögen, sind veraltet, und nur des historischen Interesses wegen seien sie kurz geschildert.

Die ältesten Anlagen bestanden aus einem ziemlich großen und hohen gemauerten zylindrischen Raum, der oben in ein konisches Dach auslief, welches durch eine in dem spitzen Aufbau befindliche Öffnung den überschüssigen Gasen und Dämpfen den Austritt gestattete. In dem konischen Dachaufsatz war ein Kegel aus Eisenblech in Form eines umgekehrten Trichters aufgehängt, welcher fast genau den Durchmesser der zylindrischen Kammer hatte und von außen durch eine Windevorrichtung auf- und abwärts bewegt werden konnte, wobei er an den Wänden des Raumes niedergeschlagenen und anhaftenden Ruß abstrich und auf den Boden fallen ließ. Die Wände des Raumes waren mit rauhen Stoffen oder Fellen behangen, welche den sich flockig abscheidenden Ruß besser festhalten sollten. Außen an die Kammer angebaut und mit ihr durch einen kurzen Gang verbunden, befand sich der Verbrennungsraum, darunter Feuerung und Aschenfall. In eisernen Kesseln wurden Harz, Teer od. dgl. bei beschränktem Luftzutritt verbrannt und nach einigen Betriebstagen der Ruß aus der Kammer entnommen.

Das Rohmaterial, mit dem die moderne Flammrußbrennerei arbeitet, bieten vorwiegend flüssige und feste Kohlenwasserstoffe. Entwässerter und abgetriebener Teer, Teeröl, Naphthalin, Anthracenöl und Rückstände, seltener Pech, kommen in erster Linie in Betracht; es sind also Produkte des Steinkohlenteers und seiner Verarbeitung, auf welche sich die Flammrußbrennerei aufbaut. Wichtig ist, daß diese Rohmaterialien für die Rußbereitung sorgfältig entwässert sind, also z. B. nicht etwa roher Teer verrußt wird; die Anwesenheit von Wasser kann unter Umständen zu gefahrbringenden Explosionen führen.

Rohnaphthalin, Rohanthracen und die Schweröle vom *spez. Gew.* 1,04—1,08, *Kp* über 200° der Teerdestillation, welche als Massenprodukte zur Verfügung stehen und wohlfeil zu beschaffen sind, bilden das hauptsächlichste Rohmaterial für die Herstellung von Flammruß. Meistens wird ein Gemisch dieser Stoffe verbrannt.

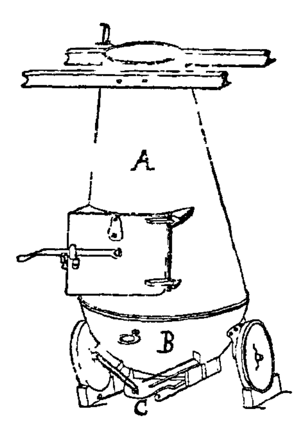


Abb. 219.
Gußeiserner Rußofen.

Der Theorie nach müßte es möglich sein, den ganzen in den erwähnten Substanzen enthaltenen Kohlenstoffgehalt von rund etwa 90% als Ruß zu gewinnen, wenn es möglich wäre, den Verlauf der Verbrennung so zu leiten, daß nur der Gehalt an Wasserstoff zu Wasser verbrannt würde. Selbstverständlich ist die Erreichung dieses Zieles vollkommen ausgeschlossen, und um eine möglichst große Rußausbeute zu erzielen, muß der Zutritt der Luft zum Verbrennungsraum sorgfältig so reguliert werden, daß der wirkliche Verbrauch an Verbrennungsluft möglichst nahe der Menge kommt, die für die Rußbildung theoretisch erforderlich ist, was sich natürlich nur praktisch in den betreffenden Anlagen ausprobieren läßt. Nach dem *D. R. P.* 203711 von F. MEISER soll eine Ausbeute bis zu 70% zu erreichen sein, während im allgemeinen ein Ertrag von höchstens 40—50% bei gut geleitetem Betrieb erzielt werden dürfte.

Man verrußte die erwähnten Produkte früher nur in ganz aus Mauerwerk hergestellten Öfen (vgl. ENGLER, *Chemische Ind.* **1885**, 385). Jetzt baut man große Rußhäuser mit geräumigen Sammelkammern und erzeugt den Ruß in eisernen Öfen (Abb. 219).

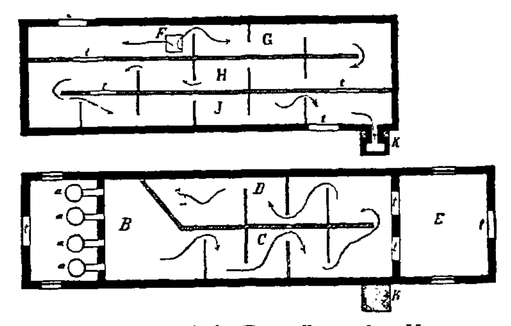


Abb. 220. Schematische Darstellung einer Kammeranlage zur Herstellung von Ruß.

Der konische Oberteil des Ofens *A* hängt in 2 Schienen, welche durch die ganze Breite des Verbrennungsraums laufen und die Oberteile sämtlicher nebeneinander aufgestellter Öfen aufnehmen. Der untere Teil des Ofens *B* ist als eine auf Rädern laufende Schale ausgebildet, in welcher eine zweite Schale Platz findet, welche das zu verrußende Gemisch von Naphthalin, Anthracen und Teeröl aufnimmt, das durch die Einfülltür des Oberteils von Zeit zu Zeit nachgegeben wird. Am Boden des Unterteils *B* befindet sich der Luftschieber *C*; durch diesen tritt, entsprechend eingestellt, die Luft so ein, daß sie die ganze Verbrennungsschale umspült und von allen Seiten an die Flamme gelangt. Behufs Reinigung der Schale und des Ofens wird der Unterteil des Ofens vorgefahren. Bei *D* wird dem Oberteil des Ofens das Knierohr angeschlossen, welches die Verbrennungsgase in die Sammelkammern führt. Im Laufe des Betriebes nehmen die konischen Wände des Ofens Rotglut an; der an ihnen vorbeistreichende Ruß wird auf diese Weise von unzersetzten Brandharzen und empyreumatischen Bestandteilen befreit.

Nach einem Verfahren von K. MEISER, Nürnberg, wird das in der Verbrennungsschale befindliche Öl durch eine Pumpe in ein über der Schale angeordnetes Rohrsystem getrieben und fließt dann wieder in die Schale zurück. Die Tourenzahl der Pumpe ist regulierbar. Bei schnellem Lauf der Pumpe wird das Öl in dem Rohr durch die rußende Flamme erhitzt, und schließlich nimmt der ganze Schaleninhalt eine hohe Temperatur an, verbrennt dadurch schneller und ergibt höhere Ausbeute.

Das eigentliche Rußhaus ist in Abb. 220 wiedergegeben.

Im Erdgeschoß sind bei *a* 4 Rußöfen aufgestellt, welche die rußbeladenen Feuergase durch je eine Rohrleitung in die heiße Kammer *B* treten lassen, von wo aus diese Gase durch die Kammern *C* und *D* und durch eine Öffnung im Boden nach den im Obergeschoß gelegenen Kammern *F*, *G*, *H*, *I* geführt werden und schließlich durch den Kamin *K* ins Freie ziehen. Vor der Ofenreihe wird eine Ziegelmauer aufgeführt, welche in Höhe des Oberteils der Öfen beginnt und etwa 2 *m* hoch ist. Sie hat den Zweck, den die Öfen bedienenden Mann vor der strahlenden Hitze der glühenden Öfen zu schützen. Neben dem Ofenraume errichtet man einen Aufenthaltsraum für den Rußarbeiter. Die Dimensionen der Rußkammern und Gänge müssen sich nach der Menge der entstehenden Rauchgase richten und deren langsame Fortbewegung gewährleisten, so daß eine möglichst vollkommene Ablagerung des Rußes erzielt wird. Diese wird auch dadurch befördert, daß in den Gängen und Kammern trennende Querwände aufgestellt sind, an denen sich der Gasstrom in seiner Fortbewegung bricht und aufgehalten wird. Bei *t* sind im Ober- und Erdgeschoß Türen angebracht; der Anbau *E* dient zum Lagern und Packen des Rußes.

Die Rußkammern werden in rohem Ziegelbau ausgeführt, die heiße Kammer *B* vorteilhaft mit Klinkern ausgekleidet. In den weiteren Kammern werden die Mauerfugen fingertief ausgekratzt und mit reinem Zement vertieft ausgefugt. Verunreinigung des Rußes durch Mauer- und Putzabfall darf natürlich nicht stattfinden. Eisen muß nach Möglichkeit im Innern der Kammer vermieden werden, des entstehenden Rostes wegen. Der Betrieb einer solchen Rußfabrik beginnt gewöhnlich am Dienstag und wird bis Ende der Woche durchgeführt. Über Sonntag läßt man die Kammern – bei mehr oder minder geöffneten Türen – so weit auskühlen, daß sie am Montag begangen werden können. Mit Schneeschippen ähnlichen Schaufeln wird der Ruß im Obergeschoß zusammengetrieben, durch die umgitterte Öffnung im Boden der Kammer *F* nach dem Erdgeschoß befördert und von hier mit dem unten abgelagerten Ruß in den Raum *E* befördert, wo die Verpackung vor sich geht, während der Betrieb der Fabrik wieder fortgesetzt werden kann.

Die Bauweise und Anlage der Kammern und Gänge ist in der verschiedensten Weise noch weiter ausgestaltet. ZELLER hat die Einrichtung der Rußöfen für ununterbrochenen Betrieb nach Art der Ringofen vorgeschlagen. Die letzten Mengen Ruß aus den abziehenden Gasen vor dem Schornstein zurückzuhalten, bietet besondere Schwierigkeiten. Man hat versucht, zu diesem Zweck Tücher, welche gewissermaßen als Filter dienen sollten, oder jalousieartige Aufbauten vor der Esse aufzustellen, hat damit aber keine befriedigenden Resultate erzielt. W. SIEMENS konstruierte für diesen Zweck den sog. Spiraldeflektor, in welchem der Ruß durch zentrifugale Bewegung gegen die Wände des zylindrischen Apparats geschleudert und dadurch abgeschieden werden sollte. Der Erfolg soll vollkommen sein; allerdings handelte es sich dabei um Ruß aus einer Eisengießerei, der immerhin Flugstaub enthalten haben wird. GONTARD läßt die abziehenden Gase über rotierende angefeuchtete Scheiben streichen, welche nach Art der Standardwäscher (s. Leuchtgas) wirken sollen, indem der Ruß an ihnen festhaften soll. LINDNER baut ein Kammersystem, in welchem der abziehende Ruß erst mit Dampf angefeuchtet und dann mit Wasser aus Streusdüsen niedergeschlagen und in einen Sammelbehälter gespült wird; auch andere Verfahren benutzen das Wasser zum Sammeln des Rußes, zum Teil unter gänzlicher Ausschaltung der Kammern; doch haben diese Verfahren den Nachteil, daß sie eine Trennung des Rußes vom Wasser und seine Trocknung erfordern. UHDE und PFIRRMANN (*D. R. P.* 382 506 [1922]) leiten den Ruß in Harzöl, Mineralöl oder in eine Firnismischung, wodurch zugleich eine brauchbare Vereinigung des Rußes mit einem Bindemittel, z. B. für Druckerschwärze, gewonnen werden kann.

Um die geräumigen Sammelkammern für Flammruß zn vermeiden, verfahren GEBR. SIEMENS & CO., Berlin-Lichtenberg, bei der Rußherstellung in ununterbrochenem Betrieb in der Weise, daß sie die rußhaltigen Gase unter starker Abkühlung in mit Bleiblech ausgeschlagene Kammern leiten. Die Abkühlung geschieht durch Rohrleitungen, durch welche kaltes Wasser fließt. Die Kammern können sehr klein sein; aus ihnen wird der Ruß von Zeit zu Zeit oder durch eine besondere Transportvorrichtung dauernd in Sammelgefäße abgeführt. Die Bleiblechkammer ist mit dem Rußofen durch ein Rohrsystem verbunden, dessen erster, nicht gekühlter Teil aufwärts, während der zweite, gekühlte Teil abwärts geführt wird (*D. R. P.* 295 517).

Endlich sind noch die Verfahren zu erwähnen, welche auf der Beobachtung von LODGE begründet sind, daß hochgespannte elektrische Entladungen Dämpfe und Rauch kondensieren. Weiter sind es die Arbeiten von THIEME (*D. R. P.* 256 675) auf dem Sondergebiet der Rußabscheidung durch Elektrizität (*Ztschr. physikal Chem.* 89, H. 6; *Elektrochem. Ztschr.* 20, 61 [1913]), welche zu sehr interessanten Ergebnissen geführt haben.

Ein wirklich praktisch verwertbarer Erfolg dürfte aber erst durch das Verfahren der LURGI-APPARATEBAU-GESELLSCHAFT erreicht worden sein, nach welchem man die Verbrennungsgase erst in eine heiße Kammer und dann in eine sog. Ausflockungsanlage leitet. In dieser streichen die Verbrennungsgase durch ein mit Wechselstrom betriebenes elektrisches Feld, in welchem die kleinen Rußpartikelchen zu größeren Flocken zusammengeballt werden und als solche sich absetzen. Die aus der Ausflockungsanlage abziehenden Verbrennungsgase sind praktisch frei von Ruß; sie durchziehen noch eine zweite Kammer und treten dann ins Freie. Es handelt sich also um eine besondere Ausgestaltung der nach dem COTTRELL-MÖLLER-Verfahren mit Geichstrom

betriebenen Elektrofilter (Bd. VI, 388). Dies Verfahren ist durch *D. R. P.* geschützt und geeignet, die Flammrußfabrikation vollkommen umzugestalten. Man braucht in Zukunft weder das große, die Ablagerungskammern enthaltende Gebäude noch einen Schornstein, sondern die ganze Fabrikation wird sich in einem verhältnismäßig leicht errichteten Bau unterbringen lassen, der etwa den dritten Teil des gegenwärtig erforderlichen Bodenraumes einnimmt. Ein weiterer Vorzug des Verfahrens besteht in der erhöhten Ausbeute.

Die verschiedenartige Verwendung des Rußes erfordert in gewissem Grade abweichende Eigenschaften in Hinsicht auf Dichte und Schwere; auf letztere Eigenschaft legt man besonders für die Herstellung elektrischer und galvanischer Kohlen Wert (Bd. IV, 372). Vgl. dazu die *D. R. P.* 105 633, 114 220, 127 467, 138 940, 179 179, 202 118 von WEGELIN; *D. R. P.* 50605 von THALWITZER; *D. R. P.* 133 720 der KÖLNER RUSSFABRIK A. G.

Der Flammruß ist ein dunkelbraunschwarzes bis grauschwarzes, sehr lockeres und flockiges amorphes Material; 1 *l*, lose ohne Druck eingefüllt, wiegt etwa 40—41 *g* im Durchschnitt. Nach HISGEN, Worms, wiegt dessen leichter Ruß etwa 32 *g*, der schwere 75 *g* pro 1 *l* Schüttgewicht. GEBR. SIEMENS in Lichtenberg erzeugen Ruße von 70, 160, 170 bis 200 g. Im Handelsverkehr werden die Ruße von hohem Raumgewicht als spezifisch schwere bezeichnet, eine irreführende Bezeichnung, wobei nicht an das *spez. Gew.* im wissenschaftlichen Sinn zu denken ist, welches wohl im allgemeinen so ziemlich das gleiche ist und zwischen 1,7—1,76 schwankt, bei aus Acetylen durch explosive Zersetzung erzeugten Rußarten aber bis 2,5 steigen soll (FRANK).

Das Verdichten des lockeren Rußes geschieht für manche Zwecke auch durch Behandlung auf Kollergängen und Kalandern, ein Verfahren, das besonders für Ruße, die auf Lichtkohlen verarbeitet werden sollen, üblich ist. Nach einer Mitteilung der Firma SCHIFF & CO. beträgt das mittlere Litergewicht — wenn das des rohen frischen Rußes 0,041 *kg* war — nach Kollern und einmaligem Kalandrieren 0,236 *kg*, nach 4maligem Kalandrieren 0,306 und nach 8maligem 0,370 *kg*.

Die Ruße sind umso reiner und freier von Empyreuma und Feuchtigkeit, je heißer sie gebrannt wurden; bei zu kalt, also mit zu reichlichem Luftzutritt gebrannten Rußen findet sich oft sublimiertes Naphthalin in dem Produkt, das sich in Form kleiner silberglänzender Schüppchen bemerkbar macht. Auch unverbranntes Teeröl, Brandharze gehen oft mit in die Kammern über und lassen dann in den ersten Kammern einen von anhaftendem Öl schweren feuchten Ruß sich ablagern, den man oft sogar wie Schnee in der Hand zusammenballen kann, während weiter rückwärts in den Gängen feiner trockener Ruß sich befindet, der ungeballt durch die Finger fließt. Es muß eine durch die ganze Anlage herrschende, genügend hohe Temperatur eingehalten werden, da sonst im letzten Teil der Gänge sich das bei der Verbrennung entstehende Wasser verdichtet und mit dem Ruß niederschlägt.

Die Ausbeute an Flammruß beträgt je nach dem verwendeten Material 50% von der angewendeten Gewichtsmenge; sie ist übrigens in hohem Grade von der Aufmerksamkeit und Geschicklichkeit des Rußbrenners und in gewisser Beziehung auch von der Witterung abhängig.

Reiner, einwandfrei hergestellter Flammruß hat selten mehr als 0,1% Aschegehalt. Ruß schwimmt auf Wasser, das ihn nicht benetzt; diese Eigenschaften beruhen auf der großen Menge Luft, welche sich zwischen den feinen Rußpartikelchen befindet, zum Teil auch auf dem Gehalt öliger Bestandteile. In öllösenden und spezifisch leichten Flüssigkeiten, Alkohol, Benzol, sinkt der Ruß unter.

Zu feuchte, fette, empyreumhaltige Ruße werden durch einen Calcinierungsprozeß gereinigt. Man kann zu diesem Zweck den Ruß in Töpfe füllen und in einem Ofen erhitzen, wie wir ihn für die Schwärzefabrikation in Abb. 216, S. 629, kennengelernt haben, oder man wendet statt der kleinen irdenen Töpfe hohe

Trommeln aus Stahlblech an, welche fest mit Ruß gestopft und deren Deckel dicht verschmiert werden. In der Mitte des Deckels befindet sich eine Öffnung, durch welche die flüchtigen Verunreinigungen austreten. Sobald diese nicht mehr brennbar sind, ist der Calcinierungsprozeß beendigt. Die Trommeln müssen dann bis zur völligen Auskühlung etwa 2mal 24^h^ stehen bleiben, bevor sie geöffnet werden, da der frisch geglühte Ruß selbstentzündlich ist. Am praktischesten verläuft die Calcinierung im Dauerbetrieb in einem Ofen, wie er in Abb. 221 veranschaulicht ist.

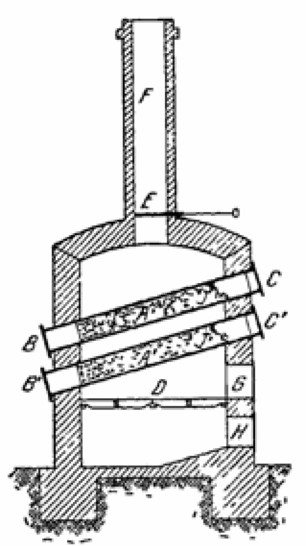


Abb. 221.
Calcinierofen für Ruß.

In diesem Ofen liegen über der Feuerung *D* eine Anzahl geneigter eiserner Rohre *A*, welche als Calciniergefäße dienen. Die Rohre werden von *C* aus gefüllt und bei *B* entleert, wo sich ein im Rohr vorstehender Stöpsel befindet, der verhindert, daß sich Ruß in dem Rohrteil innerhalb des Mauerwerks absetzt und der Erhitzung entgeht. Aus diesem Grunde werden die Rohre auch nur bis *f* gefüllt. Der Deckel *C* wird fest geschlossen und gestattet durch eine kleine Öffnung den Austritt der ausgetriebenen Dampfe und Gase. Die Röhren werden auf Rotglut erhitzt und der Ruß nach Beendigung der Calcinierung in blecherne Gefäße ausgestoßen, welche sofort fest verschlossen werden. Dieses verhaltnismäßig einfache Verfahren vermeidet das schwierige und zeitraubende Packen der Töpfe, in denen außerdem leicht eine zu starke Erhitzung die Beschaffenheit des Rußes durch Graphitbildung nachteilig beeinflußt. Der Trockenverlust beträgt bei besseren, in richtigem Gange gebrannten Rußen etwa 2–4% und der Gluhverlust 2–6%; weniger sorgfältig gewonnene Ruße können sehr viel höhere Zahlen aufweisen; schwere, stark empyreumahaltige Ruße haben 22 und mehr, bis 50%, Gluhverlust.

Nach einer veralteten Bezeichnung, die für die heutige Fabrikation kaum mehr Bedeutung hat, bezeichnet man Ruß, der 1-, 2-, oder 3mal calciniert wurde, als I., II. oder III. Brand. Ebensowenig notwendig ist bei den heutigen vervollkommneten Fabrikationsmethoden im allgemeinen das Ventilieren, Sieben und Sichten des Rußes, Arbeiten, die sich meist recht umständlich, zeitraubend und verlustreich gestalten.

In gleicher Weise umstandlich und schwierig ist das Verpacken des Rußes in Sacke oder Fasser; seine lockere Beschaffenheit erschwert es außerodentlich, ihn zu einer festen, kompakten Masse zusammenzudrucken und in die Verpackung einzustampfen. Es geschieht dies meist in primitiver Weise derart, daß man in einen Sack gefullten Ruß mit den Füßen festtritt, immer allmählich Ruß nachfüllt und wieder festtritt, bis der Sack gefullt ist. Die Firma KIRBERG & HULS, Hilden bei Düsseldorf (*Ztschr. angew. Chem.* **1905**, 1856), hat einen besonderen Apparat für diesen Zweck erbaut, der ähnlich arbeitet wie die Bd. II, 498, Abb. 190 und 191 dargestellte Faßpackmaschine.

Der Flammruß wird verwendet für Anstrichzwecke, Lacke und Farben, geringere graphische Druckfarben, Wachstuch, Ledertuch, Linoleum, Gummischuhe, Schuhcreme, Elektroden, Glühstifte, Hartpapier, Bleistifte, Zeichenkreide.

Abb. 222.
Schnitt durch einen Rußbrenner mit automatischer Speisevorrichtung.

2. *Lampenruß* (Lampblack) wird mittels Dochtlampen hergestellt. Als Brennmaterial verwendete man früher Tran, Rüböl und andere, besonders verdorbene Öle und Fette, heute meist Paraffinöle (Solaröl), die bei guter Ausbeute einen tiefschwarzen, feinen, samtartig matten Ruß geben. Es dürften gegenwärtig in Europa wohl nur noch wenige eigentliche Lampenrußbetriebe im Gange sein, während in China aus Campheröl der zur Erzeugung von chinesischer Tusche notwendige, außerordentlich zarte und schwarze Ruß nach diesem Verfahren gewonnen wird.

Die sämtlichen Lampen (Abb. 222) werden von dem Ölbehälter *G* automatisch gespeist. Das gemeinsame Zuleitungsrohr *H* hat für jede Lampe ein Abzweigungsrohr *L*, welches mit dem Ölbehälter kommuniziert und das Öl der Lampe *S* zuführt. Der Ölbehälter ist durch eine Leitung mit Schwimmervorrichtung derartig mit dem großen Vorratsbehälter verbunden, daß aus dem letzteren immer so viel Öl, wie verbraucht wird, nachläuft und damit der Flüssigkeitsstand im Behalter dauernd auf gleicher Hohe gehalten wird, so daß die Lampendochte jederzeit richtig getränkt werden. Falls diese austrocknen, bilden sie Produkte trockener Destillation, welche die Beschaffenheit des Rußes

nachteilig beeinflussen. Die Lampe besteht aus einem Flachbrenner, der in einer mit Registerschieber *S* versehenen Blechhülse eingebaut ist; dieser Registerschieber gestattet eine sehr genaue Einstellung des Zutritts der für die Verbrennung nötigen Luftmenge; die Blechhülse setzt sich nach oben als Blechrohr fort, welches in einem sehr stumpfen Winkel durch das Mauerwerk in die massive Sammelkammer mündet, oder auch in Kammern, die nur an der Seite, wo die Lampen stehen, eine massive Mauer haben und sonst durch Leinwandwände abgegrenzt sind. Aus den massiven Kammern tritt der Ruß meist noch durch eine Anzahl langer Säcke, welche als Filter dienen und die so gereinigten Dämpfe und Gase ins Freie entlassen.

Die Lampen können auch mehrere Brenner enthalten, wie es bei dem von H. Hirzel G. m. b. H., Leipzig-Plagwitz, erbauten Apparat der Fall ist; dieser arbeitet mit 3 Brennern in jeder Lampe und hat eine doppelte Luftregulierung für Verbrennungs- und für Zugluft. Sehr dünnflüssige Öle von niedrigem Entflammungspunkt kann man auch ohne Docht in flachen Schalen verrußen, in die die Zuleitungsröhre für das Öl von unten einmündet. Doch ist dieses Verfahren, bei dem durch Überhitzen des Öles ein erheblicher Teil verdunsten kann, wohl vollständig verlassen.

Genthe, Leipzig, verbrennt nach *D. R. P.* 157 542 durch Schmelzen verflüssigtes Naphthalin auf Dochtlampen zu Lampenruß.

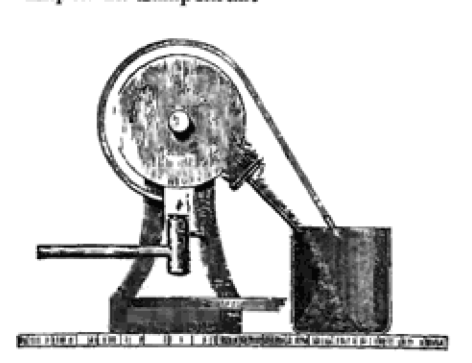


Abb. 223. Rußapparat nach Prechtl.

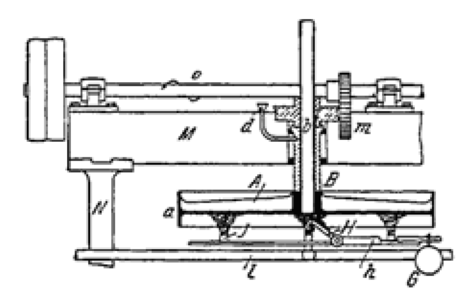


Abb. 224. Schnitt durch Brenner und Teller des Thalwitzer-Apparates zur Herstellung von Lampenruß.

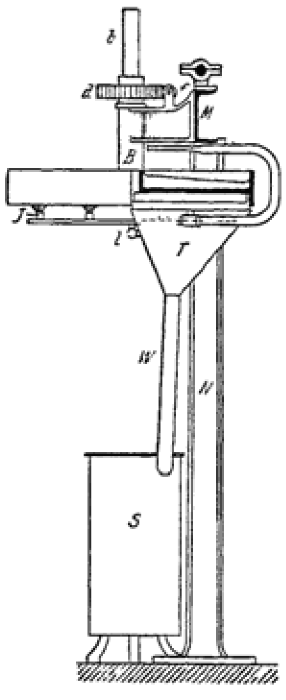


Abb. 225. Gesamtansicht des Thalwitzer-Rußapparates.

In England arbeitet man mit einem von Martin und Grafton erfundenen Apparat, der für jede Lampe eine besondere Reihe von Sammelapparaten, d. s. etwa 5 *m* lange und 1 *m* im Durchmesser haltende Leinwandsäcke, die in Blechhülsen aufgehängt sind, vorsieht. Als gemeinsamer Vorsammler und Kühler dient ein weites vorgeschaltetes Rohr, in das alle nebeneinander aufgestellten Lampen als Durchgangstelle gemeinsam ihre Rußdämpfe entsenden. Jede Reihe von Sammelapparaten endigt in einem Raum, in dem ein Schüttelsieb angeordnet ist, durch das die Dämpfe in den gemeinsamen Schornstein treten. In diesem Apparat soll sich der Ruß an den einzelnen Sammelstellen in verschiedenen Qualitäten ablagern.

Eine andere Form des Sammlers von Lampenruß gründet sich auf die Beobachtung, daß sich der Ruß auf kalten Gegenständen, welche in die Flamme gebracht werden, niederschlägt. Der zu diesem Zweck von Prechtl erdachte Apparat besteht in einer rotierenden Trommel, welche von innen mit durch die hohlen Achsen zugeführtem Wasser gekühlt wird. Die rußenden Flammen werden in geeignetem Abstand unter dem rotierenden Zylinder angeordnet und lagern ihren Ruß auf diesem ab. Auf der anderen Seite wird der Ruß abgeschabt und in ein Sammelgefäß befördert. Damit die abziehenden Dämpfe keinen Ruß fortführen, ist der ganze Apparat mit einem Blechmantel umgeben (Abb. 223).

Diese ursprüngliche Form hat durch R. Dreyer (*D. R. P.* 29261) weitgehende Ausgestaltungen zu sinnreich erdachten, komplizierten Apparaten gefunden, deren genaue Konstruktion geheimgehalten wird.

Der auf diese Weise gewonnene Lampenruß ist sehr voluminös, tiefschwarz, deckkräftig und samtartig matt, wenn er mit fetten Bindemitteln (Ölfirnissen) angerieben wird. In dieser Beziehung unterscheidet er sich von dem Gasruß.

3. *Gasruß* hat eine mehr krystallinisch pulverige Struktur, ist tiefer schwarz, aber weniger deckfähig und ausgiebig. Er liefert mit fetten Bindemitteln mehr

oder minder glänzende Aufstriche und Drucke und unterscheidet sich also dadurch vom Lampenruß. Der Gasruß ist das feinste Rußprodukt, welches erzielbar ist. Man kann ihn aus Steinkohlen-, Harz-, Fettgas u. s. w. gewinnen, hat ihn aber in Deutschland vorwiegend aus schweren Mineralölen und Petroleumrückständen, welche in den bekannten Ölgasanstalten vergast wurden, hergestellt, wobei eine Ausbeute von 4–6% vom Rohmaterial erzielt werden konnte.

Seit den Achtzigerjahren des vorigen Jahrhunderts ist auch die Gasrußfabrikation in Deutschland mehr und mehr zurückgegangen, seit dem man Erdgas (Bd. IV, 481) zur Rußerzeugung in den Vereinigten Staaten in großem Ausmaße benutzt. Auch die Gewinnung von Ruß aus Acetylen spielt nur eine untergeordnete Rolle.

In Deutschland hat man Gasruß vornehmlich mit dem von THALWITZER konstruierten und ihm patentierten (*D. R. P.* 9426 und 13691) Apparat gewonnen, den die Abb. 224 und 225 wiedergeben.

Ein durch den ganzen Raum gehender starker Träger *M*, der durch die Säule *N* gestützt wird, trägt in einem hohlen Gußkörper *B* den 86 *cm* im Durchschnitt messenden tellerartigen Apparat *A*, welcher unten eine glatt abgedrehte Scheibe, oben eine durch Rippen geteilte Fläche darstellt, die um den ganzen Umfang mit einem nach oben und unten überstehenden Rande versehen ist. Gegen die untere Fläche schlagen die rußenden Flammen, und der überstehende Rand hält unten den störenden Seitenzug ab; oben auf die Platte wird Wasser zum Kühlen der Scheibe aufgegeben, und der hochstehende Rand hindert dessen Ablaufen. Die Scheibe hängt an einer vertikalen Achse *b* in dem Gußkörper *B* und wird durch das Schneckenrad *d* in rotierende Bewegung gesetzt. Die Achse *b* ist hohl und dient als Abzug für die Verbrennungsgase. Das Gas wird durch eine Leitung den Lampen *l* zugeführt. *H* ist ein Schabeisen, welches an dem Hebel *h* befestigt ist und durch das Gewicht *G* gegen die berußte Fläche gedrückt wird; der auf diese Weise von dem Teller entfernte Ruß fällt durch den Trichter *T* und das Sammelrohr *W* in den Behälter *S*. Eine größere Anzahl derartiger Apparate ist in einem Raum nebeneinander montiert; ein gemeinsamer Antrieb setzt die sämtlichen Apparate in Bewegung, und eine über alle Apparate hinlaufende Wasserleitung versorgt die einzelnen Apparate mit Kühlwasser, welches ziemlich schnell verdunstet. Das zu verrußende Gas wird in einer eigenen Gasanstalt aus Paraffinöl (Solaröl) in stehenden Retorten erzeugt; es wird durch eine Reinigungsanlage und einen Gasmesser in einen Gasbehälter geleitet, der einen größeren Vorrat aufnehmen kann. Die Anlagen sind etwa die gleichen, welche zur Erzeugung von Ölgas (s. d.) dienen. Je nach Regulierung des Luftzutrittes kann man verschiedene Rußsorten auf diesen Apparaten erzielen; im allgemeinen wird die allerfeinste Sorte mit A bezeichnet, die gewöhnliche Qualität mit B. Ein Apparat mit 7 Brennern verrußt in 24 Stunden etwa 8 m^3 Gas und erzeugt rund 750 *g* A-Ruß oder 1500 *g* B-Ruß. Um die Rußausbeute zu erhöhen, mischte man dem Gase Benzoldampf hinzu. R. THALWITZER, Halle a. d. S., fand, daß alle brennbaren, aber auch nichtbrennbaren Gase, auch Luft, als Träger des Benzoldampfes brauchbar sind. Die Anwesenheit nicht verbrennbarer Gase soll sogar ein besonders feines Rußprodukt ergeben. Erwähnt seien besonders die Versuche JAKOSKIS (Technical Paper 351 des BUREAU OF MINES 1924) mit dem elektrischen Flammbogen. Sie erstrecken sich auf die Zerlegung der gasförmigen, aber auch der flüssigen Kohlenwasserstoffe. Er sendet die Flammbogen durch das Öl, wobei Ruß ausgeschieden wird, der sich absetzt und durch Filtrieren und Zentrifugieren gewonnen wird.

Besonders geeignet für die Rußgewinnung erscheint das Acetylen, von dem BERTHELOT 1881 zeigte, daß es durch Explosion bei gleichbleibendem Volumen in feinsten Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt wird. BERGER und WIRTH (*D. R. P.* 92801) benutzten es in reinem Zustande oder gemischt mit anderen Gasen zur Herstellung von Ruß. Die Beobachtung von BERTHELOT ist zu einer Reihe von technischen Verfahren ausgearbeitet worden.

HOUBON (*D. R. P.* 103 862) bringt ein Gemisch von Acetylen und Wasserstoff unter Druck durch elektrische Entladung zur Zersetzung. MORANI, Rom, bringt ein Gemisch von z. B. 3 Raumteilen Acetylen und 1 Raumteil Luft, welche unter einem Druck von 4 *Atm.* in einem geschlossenen Raum komprimiert sind, durch Zündung zur Zersetzung, wodurch sich Ruß abscheidet. Der Explosionsdruck beträgt nicht mehr als 15 *Atm.* und kann eine Verringerung in der Art erfahren, daß man das Acetylen mit exothermischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Leuchtgas, mischt. Mit der apparativen Seite der Acetylenspaltung hat sich besonders J. MACHTOLF, Böblingen, beschäftigt (vgl. *D. R. P.* 194 301). Im *D. R. P.* 194 939 zeigt er weiter, daß man an Stelle des Acetylens andere Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Ölgas, durch Explosion zerlegen kann, wenn man die betreffenden Kohlenwasserstoffe vorwärmt und gleichzeitig einem variabeln Druck unterwirft. Im *D. R. P.* 207 520 sind die hierfür geeigneten Apparate näher beschrieben, und im *D. R. P.* 212 435 wird gezeigt, daß auch flüssige Kohlenwasserstoffe, wie Gasöl, Petroleum, Benzol u. s. w., direkt gespalten und zur Rußherstellung benutzt werden können. Weitere Apparate zur Herstellung von Ruß durch Spaltung von Kohlenwasserstoffen beschreibt K. BOSCH im *D. R. P.* 268 291. Er preßt die zu zerlegenden Kohlenwasserstoffe durch einen Kompressor in eine Düse, vor deren Austritt die Spaltstelle angeordnet ist. Nach *D. R. P.* 270 199 erfolgt die Spaltung von Acetylen derart, daß das Gas in Schleuderbewegung versetzt wird, wobei es sich so stark verdichtet, daß die Spaltung durch die Kompressionswärme oder durch Anordnung

einer Zündung an der Spaltzelle eine ununterbrochene werden kann. Im *D. R. P* 271 901 beschreibt K. BOSCH ein Verfahren, nach welchem die durch Spaltung gewonnenen Ruße von gasförmigen Beimengungen in der Weise befreit werden, daß sie mittels Ventilatoren durch geheizte Röhren gesaugt und dabei in schleudernde Bewegung gesetzt werden.

Die CARBONIUM G. M. B. H., Offenbach, die das MACHTOLFsche Verfahren im großen in Friedrichshafen unter Verwendung von Gasölen bzw. Acetylen ausführte, gewann als Nebenprodukt sehr reinen Wasserstoff, der zur Füllung der ZEPPELIN-Luftschiffe diente (s. Wasserstoff). Zur Reinigung des nach vorstehender Methode gewonnenen Rußes behandeln DIEFFENBACH und MOLDENHAUER (*D. R. P.* 263 292) ihn mit Oxydationsmitteln, z. B. Hypochloriten des Natriums und Calciums, Permanganat, Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure, auch Chlor, Brom, Eisenchlorid in wässeriger Lösung. Die filtrierten, gewaschenen und getrockneten Ruße sollen auf diesem umständlichen und kostspieligen Wege verbessert werden. Verfasser kann bestätigen, daß die so behandelten Ruße als Ölfarben einen höheren Glanz aufweisen.

Eine Patentanmeldung von PFIRRMANN und GROSS will eine fortlaufende Herstellung von Gasruß durch katalytische Zerlegung von Kohlenoxyd, $2\,CO = C + CO_2$, gegebenenfalls unter Druck, schützen. Die Umsetzung des Kohlenoxydes wird an katalytisch aktiven Metalloberflächen derart durchgeführt, daß der darauf sich bildende Ruß auf mechanischem oder pneumatischem Wege dauernd entfernt und die Oberfläche dadurch katalytisch wirksam erhalten wird. Dem Kohlenoxyd können gas- oder dampfförmige Verbindungen zugemischt werden, und als gasförmige Katalysatoren können Metallcarbonyle verwendet werden. *Rübencamp.*

Ruß (Carbon Black) aus Erdgas. Die Rußfabrikation aus Erdgas ist eine insbesondere in den Vereinigten Staaten wichtige Industrie, die wohl insofern unwirtschaftlich ist, als die Ausbeute an Endprodukt im Verhältnis zum Kohlenstoffgehalt des Ausgangsmateriales sehr gering ist. Vgl. auch Bd. **IV**, 481 und besonders 490.

Vor kurzem haben sich die amerikanischen Firmen, die 92% der Weltproduktion repräsentieren, zur „CARBON BLACK ASSOCIATION INCORPORATED, DELAWARE“, zusammengeschlossen (Petr. Times, 17. Dezember **1929**).

Herstellung. Der Fabrikationsgang besteht im allgemeinen darin, daß man mit ungenügender Luftzufuhr brennende Gasflammen in verschiedenartiger Detailausführung auf feste Flächen stoßen läßt, von denen der sich daselbst ansammelnde Ruß abgekratzt wird, um durch Transporteinrichtungen in Sammelbehälter befördert zu werden; falls nötig, wird der Ruß noch fein gemahlen; die Säcke gelangen in Preß- und Packmaschinen und von da in die Lagerräume. Das Gas gelangt an die Brenner unter nur geringem Druck von 0,2—1,5 Zoll Wassersäule; es wird daher in Gasometern aufgestapelt und diesen unter Druckreduktion entnommen. Ursprünglich glaubte man, durch Kühlung der Flächen, auf welche die Flammen stoßen, die Rußabscheidung zu fördern, doch zeigte sich, daß Kühlung nicht nur überflüssig ist, sondern auch die Rußqualität eher schädigt.

Die praktisch verwendeten Verfahren zur Rußherstellung unterscheidet man in 1. Channel-Verfahren, 2. Verwendung rotierender Scheiben, 3. Plattenverfahren, 4. Verwendung von Walzen oder Zylindern. Hierzu kommen noch 5. Zersetzungsverfahren (hauptsächlich mit Herstellung von Wasserstoff verbunden) und 6. elektrische Verfahren.

Letztere wurden durch das U. S. Bureau of Mines neuerdings studiert; s. Bureau of Mines Serial 2417; J. J. JAKOVSKY, B. Mines, Techn. Pap. 351 [1924], vgl. Chem. Abstr. **1923**, 625; **1926**, 1034; Petr. Times **1925**, 304; Refiner **1925**, Jan., 42; *Chem. Ztg.* **1925**, 167.

Das Channel-Verfahren sowie die Verwendung rotierender Tische und Platten liefern ziemlich gleichwertige Produkte, dagegen die Walzen- oder Zylindermethode das höchstwertige und teuerste Produkt, allerdings in geringer Ausbeute.

Bei allen Verfahren gilt als Regel, die Brenner verstellbar anzuordnen, und zwar so, daß die einzelnen Brenner leicht zu reinigen sind, insbesondere wenn schwefelhaltige Gase verbrannt werden, wobei der Schwefel die Brennerschlitze verlegt.

Channel- (Kanal-) Verfahren (Abb. 226) (*A. P.* 481 240). Bei diesem Verfahren schlägt sich der Ruß auf Rinnen *6* nieder, die aus U-Eisen von 7—8 Zoll Breite bestehen. Die Rinnen sind meist in einem Satz von 8 Reihen in einem Gestell an Rollen *3* aufgehängt und werden maschinell hin und her über die feststehenden

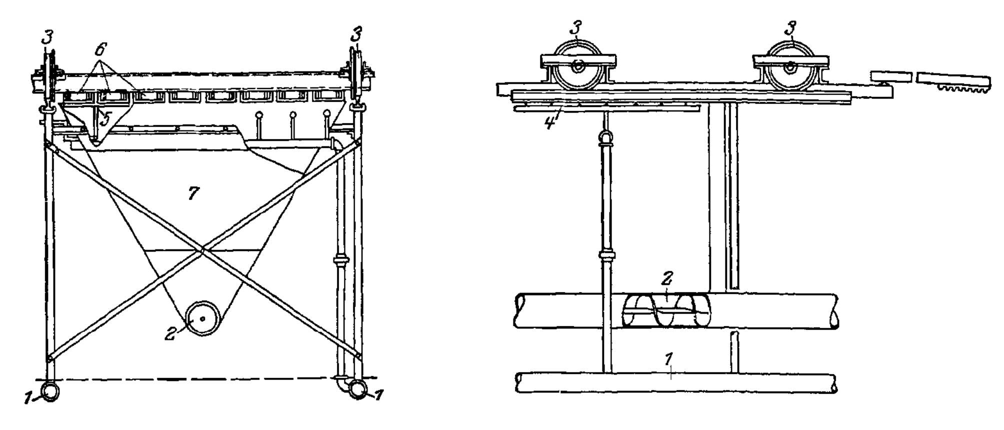


Abb 226. Channel-Verfahren

Steatit-Brenner *4* bewegt, in denen das durch *1* zugeführte Erdgas mit leuchtender Flamme verbrennt. Der Ruß scheidet sich an der äußeren Fläche des U-Eisens ab und wird, wenn die Rinne sich außerhalb der Brenner befindet, mittels Kratzer *5* kontinuierlich abgestreift. Der Gasruß fällt in einen Trichter *7* und wird mittels Transportschnecke *2* weitergeführt. Der Ruß wird dann durch ein Sieb gebürstet und mittels Packmaschinen in Säcke von etwa 12,5 lbs. verpackt. Für den Export dienen Holzkisten, die etwa 12—15 Säcke fassen. Eine Anlage, die 60 Faß täglich (3000 lbs.) herstellt, benötigt 38 400 Steatitbrenner und 20 *PS*. Jeder Brenner verbraucht pro 1^h $14 f^3$ Gas und produziert etwa 35 *g* Ruß pro Tag.

Verfahren mit rotierenden Scheiben. A. R. BLOOD hat dieses zuerst 1883 angewendet. Gußeiserne Scheiben von 36—42 Zoll Durchmesser rotieren etwa 4mal in der Stunde über den darunter angebrachten feststehenden 18—24 Brennern. Die Kratzer sind hierbei in ständiger Berührung mit den Tischen; in einem Gebäude sind 84 solcher Apparate untergebracht.

Plattenverfahren. Um 1892 von G. L. CABOT (*A. P.* 468 510) erfunden, wird es in 2 Modifikationen verwendet: Die Platten von 24 Fuß Durchmesser sind feststehend, Kratzer und Brenner darunter rotieren, oder (weniger in Anwendung) Kratzer und Brenner sind stabil, und die Platten rotieren; unter jeder Platte, die behufs Abzuges der Verbrennungsgase perforiert ist und in 8′ eine Umdrehung macht, sitzen 1265 Steatitbrenner; für 22 Platten genügt eine 35-*PS*-Gasmaschine, die noch die Kraft für die Transporteinrichtung und die Packmaschinen liefert.

Zylinder- oder Walzenverfahren. Ebenfalls von E. R. BLOOD zuerst 1883 verwendet, gibt diese Methode besonders vorzügliches Material. Man verwendet Walzen von 3—8 Fuß Länge bei 8 Zoll Außendurchmesser, die sich in 30′ einmal drehen.

Zersetzungsmethoden Sie bezwecken hauptsächlich Wasserstofferzeugung, wobei als Nebenprodukt minderwertige Schwarze abfallt; wenn es gelange, größere Ausbeuten zu erzielen, waren diese Verfahren vielleicht aussichtsreicher. J. A YUNKER hat kurzlich vorgeschlagen (Oil & Gas Journ 9 Mai **1929**, 111 und 236, und vom 21. November **1929**, 92, Petrol Times **1929**, 1160), Naturgas in Blauwassergasanlagen behufs Wasserstoffherstellung zu cracken, wodurch man neben 7 lbs. Ruß pro $1000 f^3$ ein Gas mit 90% Wasserstoff und weniger als 1% Kohlenwasserstoffen erhalten soll (s auch GARNER, The Chemical Possibilities of Natural Gas Proceedings, Natural Gas Association of Am, **10**, 136 [1918]) FERNEKES hat sich schon 1913 mit derartigen Verfahren befaßt Vgl. ferner *D. R P* 305 455 der AMERICAN NITRO PRODUCTS CO.

Elektrische Methoden Bei Versuchen mit dem elektrischen Lichtbogen erhielt man bis 5 lbs Ausbeute aus $1000 f^3$, praktisch ist das Verfahren nur okonomisch, wenn billige elektrische Kraft, etwa zum Preise von 0,05 Cent pro 1 Kilowattstunde, zur Verfugung steht (J J JAKOVSKY, U S. Bureau of Mines, Technological Paper 351 [1924], 42 Seiten)

Abgesehen von den staatlichen Versuchen rationellerer Rußherstellung aus Naturgas (s. auch Oil & Gas Journ. 16 Juni **1927**, 354), soll es neuerdings gelungen sein, rauchlos Ruß herzustellen (GENERAL ATLAS CHEMICAL CO., Pampa, Panhandle District, Oil & Gas Journ. 6. Dezember **1928**, 237, 239), der als Gastex in den Handel kommt und in der Kautschukindustrie Verwendung findet.

Das Auspressen von Luft aus dem Ruß bezwecken Apparate nach WISCHNIK-TUMPEER (Oil Paint & Drug Rep. 21. Dezember **1929**, 34).

Ausbeuten. Durchschnittlich enthalten 1000 f^3 Gas 33—45 lbs. C, wovon nur 5% als Ruß erhalten werden; Naturgas mit hohem Äthangehalt gibt höhere Ausbeuten als reine Methangase (*Engin. Mining-Journ.* **115**, 290; R. A. NEAL und G. St. PERROTT, Bureau Mines, Bull. 192 [1922]). Ein Louisianagas mit 94,12% CH_4 und 3,44% C_2H_6 gibt 0,8 lbs., hingegen ein Wyoming-Gas mit 46,45% CH_4 und 43,10% C_2H_6 1,4 lbs. Ruß pro 1000 f^3. Beim Channel-Verfahren erhält man durchschnittlich 0,78 bzw. 0,95 — 1,3 lbs., beim Verfahren mit rotierenden Scheiben 1,4, beim Zylinderverfahren etwa 0,8 lbs.; O'NEAL gibt als Durchschnittsausbeute an: in Louisiana 0,85, in West-Virginia 1,10, in Oklahoma 1,4 lbs. pro 1000 f^3 (*Chem. metallurg Engin.* **1920**, 113; *Chem. Abstracts* **14**, 2057 [1920]). Zu diesen geringen Ausbeuten kommt noch die Verschwendung an Wärme, die man für Verdampfzwecke oder zur Erzeugung elektrischer Energie verwenden könnte.

Gasdruck, Anwesenheit von Salzwasser und Öl im Gase, desgleichen auch die Witterung, sind die wichtigeren Faktoren, die die Ausbeute beeinflussen (Bureau Mines, Bull. 192; Oil Age, September **1922**, 36; ferner S. GR. PERROT und R. THIESSEN, Kolloidztg. 28, 47 [1921]; *Ind. engin. Chem.* **12**, 324 [1920]; *Chem. Ztrlbl.* **1920**, IV, 279) (wonach man aus 1000 f^3 0,5—1 lb. Ruß, d. s. 1,5—3,5% des Gesamtkohlenstoffes erhält)

Eine Anlage kostete vor dem Kriege pro 1 Faß Tagesproduktion etwa 1000 $; heute rechnet man mit dem 1½—3fachen Betrag (für das Rotationstischverfahren sind die Kosten etwas höher). Die Erzeugungskosten schwanken bei Gaspreisen von 1,5—6,5 Cent pro 1000 f^3 in ziemlichen Grenzen; die Betriebskosten bewegen sich pro 1000 lbs. zwischen 98 und 200 Cent.

Der Umfang der Anlagen ist ständig gewachsen. Noch 1883 wird eine Anlage von Saxon bei Pittsburgh besprochen (*Chem.-Ztg.* **1883**, 1344), die täglich 5 Faß (125 *kg*) lieferte; 1912 beschreibt BUTLER eine CABOT-Anlage in Grantsville und Creston nach der Ringmethode (rotierende Tische) mit 113 Ringen und je 1265 Brennern, die täglich 9 Million. f^3 Gas verarbeitete (Mining & Enging. World, 28. Oktober **1911**; *Petroleum* **7**, 418 [1912]. CABOT ist heute Hauptproduzent). 1923 gab es bereits Anlagen, die 40 und 50 Million. f^3 Gas täglich verarbeiteten (Oil & Gas Journ. 26. August **1923**); heute sind bereits weit größere Anlagen in Betrieb; allein Panhandle, Texas, gibt täglich 400 000 lbs. (Oil & Gas Journ. 10. Januar **1929**, 77; über CABOT-Anlagen s. ferner Oil Paint & Drug Rep. 22. November **1926**, 30, und 22. Februar **1926**; Oil & Gas Journ. 1. Dezember **1927**, 82, und 16. August **1928**, 133: Drehtrommelanlage für sehr feines Kohlenschwarz in Sheffter, Texas, und Oil & Gas Journ. 20. Juni **1929** über die großen Anlagen in Skellytown und Pampa.

Der ursprüngliche Verkaufspreis von 2,50 $ pro lb. war schon 1881 auf 35 Cent, 1912 sogar auf 5 Cent gefallen; er stieg 1918 wieder auf 16 Cent (s. Statistik).

Gasschwarz kann beträchtliche Mengen von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Sauerstoff und 14% und mehr Feuchtigkeit enthalten; die Teilchen sind kleiner als etwa 0,2 μ; das *spez. Gew.* von Gasschwarz ist etwas niedriger (1,75—1,8) als von Lampenschwarz (1,9). (W. ESCH, Kautschuk **4**, 160 [1928]). Ruß enthält ferner bedeutende Mengen, bis zu 95%, Luft (s. *Chem.-Ztg.* **1912**, 1188).

Eigenschaften. Gasschwarz ist flaumig, tief schwarz, sehr leicht und mit Öl mischbar. Die 3 wichtigsten Industrien, welche Gasschwarz verwenden, sind die Kautschukindustrie (etwa seit 1914), die Industrien zur Herstellung von Buchdruckerschwärze und von Farben. Für diese 3 Industrien gelten die nachfolgenden Qualitätsanforderungen:

für:	Gummi	Buchdruckerschwärze	Farben
Feuchtigkeit	unter 4 %	unter 0,5%	unter 5 %
Asche	„ 0,5 %	„ 0,1%	„ 1,25%
Acetonextrakt	„ 0,25%	„ 0,1%	—

Hochwertiger Gasruß soll nach W. ESCH (*Gummi-Ztg.* **41**, 82) nicht über 0,01% Asche haben; über die Vorschriften der BRITISH ENGINEERING STANDARD ASSOCIATION s. Oil & Gas Journ. 15. September **1927**, 144. „Gastex" der GENERAL ATLAS CHEMICAL CO., Pampa, Texas, hat 0,384 scheinbares, 1,82 wirkliches *spez. Gew.*, 0,08% Asche, 0,1—0,3% Feuchtigkeit und gibt 0,5% Acetonextrakt (Refiner, Februar **1929**, 87).

Gegen die vorzüglichen Qualitäten Gasruß, welche Amerika uns liefert, kann eine wirksame inländische Konkurrenz in feinen und hochqualifizierten Rußsorten nicht aufkommen, so daß die entsprechenden Verfahren nur in sehr geringem Umfange zur Ausführung gelangen; dagegen werden in Deutschland sehr erhebliche Mengen von Flammruß, für den das Rohmaterial reichlich vorhanden ist, gewonnen. Die hauptsächlichsen Sorten amerikanischen Gasrußes sind Peerless, Raven, Dixie, Kalista, Paxbrand, Crownbrand.

Verwendung. Der Ruß findet Anwendung als Farbmaterial; insbesondere verwendet die Industrie der graphischen Farben alle Arten vom gewöhnlichen Flammruß bis zum feinsten Gasruß für die verschiedenen Sorten ihrer Produkte: Zeitungs-, Werk-, Akzidenz- und Illustrationsfarben, Steindruckfarben, Tusche, Schreibbänderfarben, photographische Papiere, Tapeten, Buntpapier, Celluloid; ferner dient Ruß als Kautschukfüllstoff und besonders zur Herstellung von Thermatomie, Micronex,

Goodwin u. s. w.; doch auch in der Kunst- und Dekorationsmalerei, die sich auch der Schwärzen bedienen, verarbeitet man Ruß. Große Mengen werden auch zum Färben der Gummischuhe, Automobilreifen und der Gummiprodukte überhaupt, von Lackleder und Wachstuch, sowie zur Herstellung der Schallplatten der Grammophone verbraucht, ferner für Flüssige-Luft-Sprengstoffe (Bd. IV, 790). Der fette schwere Flammruß wird besonders zu elektrischen Kohlen (Bd. IV, 373) verarbeitet. Neuerdings mischt man Ruß den Schmierölen zur Erhöhung der Viscosität bei, als Ersatz für Graphit.

Untersuchung. Die Prüfung des Rußes besteht zunächst in der Veraschung, welche auch bei gewöhnlichem Flammruß nicht mehr als 0,1% Asche ergeben soll; findet man höhere Zahlen, so ist entweder auf eine Schwärze oder auf starke Verunreinigung (etwa Mauerteilchen aus den Rußkammern) zu schließen. Ob der Ruß mehr oder minder erhebliche Mengen von Empyreuma, Brandharzen und Schwelprodukten enthält, prüft man in der Weise, daß man ein Häufchen Ruß auf weißes Fließpapier (Filterpapier) bringt und mit Alkohol, Benzin oder Benzol stark anfeuchtet. Das auf diese Weise gelöste Empyreuma dringt in das Papier und zeigt nach Verdunstung des Lösungsmittels einen mehr oder minder intensiv gefärbten braunen Fleck im Papier. Soll eine quantitative Bestimmung ausgeführt werden, so geschieht dies, indem man den Ruß in einen Porzellantiegel fest einstampft und im langsamen Wasserstoffstrom zu gelinder Rotglut erhitzt.

Die Beurteilung der Tiefe und Reinheit der Schwärze erfordert ein sehr geübtes Auge; die meisten Rußsorten haben einen bräunlichen Farbton, den man nur im Vergleich mit reinen schwarzen Sorten erkennt, besonders wenn der Ruß in Form von Aufstrichen oder Probedrucken zum Vergleich vorliegt Färbekraft, Ausgiebigkeit und Reinheit des Tones prüft man in der Weise, daß man von verschiedenen Sorten je die gleiche Menge mit der ebenfalls gleichen Menge eines indifferenten Weiß mischt, also etwa 0,5 *g* Ruß mit 50 *g* Zinkweiß. Man kann trockenes Zinkweiß, besser aber irgend ein nach bestimmter Vorschrift angeriebenes Weiß zu dem Versuch nehmen. Die mehr oder minder tiefe Graufärbung zeigt das Färbevermögen, etwaige gelbliche oder bräunliche Tönung die Verunreinigung mit Schwelprodukten an. Eingehendere Prüfungen der Schwärze können unter bestimmten Umständen nötig werden; man findet Näheres darüber besonders in dem unten genannten Werke von KÖHLER. Für die Prüfung der Schwärze hat die Firma GODFREY L. CABOT, Inc. 940 Old South Bldg. Boston, Massachusetts, ein Nigrometer genanntes Instrument gebaut, welches ein mit beweglicher Lichtquelle ausgestattetes Photometer darstellt. Die scharf beleuchtete zu messende Fläche wird gegen eine willkürlich aufgebaute Skala auf das photometrische Gleichgewicht eingestellt (vgl. auch *Farben Ztg.* **1927**/28, 1916, 1980 und **1928**/29, 2957).

Statistik.

Erzeugung von Gasruß in U. S.			Ausbeuten Durchschnittspreise			
Jahr	Total in 1000 lbs.	Wert an der Erzeugungsstätte in 1000 Dollar	Aus 1000 f^3 in lbs	Durchschnitt in Cent/lbs.	Anlagen	Verwendete Gasmenge in 1 000 000 f^3
1919	52 052	3 816	1,0	7,3	36	49 896
1920	51 321	4 032	1,26 (1,3)	7,9	35	40 599
1921	59 766	5 446	1,2	9,1	41	50 565
1922	67 795	5 820	1,3	8,6	48	53 629
1923	138 263	11 692	1,3	8,5	69	109 096
1924	186 872	11 565	1,2	6,2	69	156 514
1925	177 417	9 640	1,3	5,4	63	140 366
1926	180 575	9 939	1,4	5,5	–	130 321
1927	198 429	10 955	–	5,5	–	–
1928	248 790	13 782	1,42	5,54	–	175 137

Ursprünglich stand West-Virginia an der Spitze, hat aber dann seine Bedeutung gänzlich verloren. Heute stehen Texas und Louisiana obenan.

Verbrauch. 1918 entfielen vom Gesamtverbrauch (43 500 000 lbs.) 45% auf Gummi, 23% auf Buchdruckerschwärze, 18% auf Export und 14% auf diverse. 1925 stellte sich bei einer Gesamterzeugung von 175 631 000 lbs. der Prozentsatz für Gummi auf 49,2%, für Buchdruckerschwärze auf 12,7%, für Export auf 24,6%, für Farben auf 6,7% und für diverse auf 6,8%. 1927 entfielen vom inländischen Verbrauch (202 636 000 lbs.) der Vereinigten Staaten 70% auf Gummi, 13% auf Buchdruckerschwärze, 10% auf Farben und 7% auf diverse.

Von den Verfahren steht, wie oben erwähnt, das Channel-Verfahren obenan. 1926 wurden 152 Million. lbs. nach diesem Verfahren erzeugt.

Literatur. ARNOLD und CLAPP, Verschwendung bei Produktion und Verwendung von Naturgas. Bureau of Mines Tech. Pap. Nr. 38. – D. B. BUTLER, Lampenschwarz, Herstellung und Verwendung. Min. Engin. World **35**, 854 [1911]. – G. L. CABOT, Kohlenschwarz aus Naturgas. *Journ. Soc. Chem. Ind.* **13**, 128 [1894] und 8. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie **12**, 13, 27, 93 [1912]. – D. B. DOWING, Bull. Canadian Mining Institute. Juni **1918**, 525: Beschreibung einer Anlage in Wyoming. – H. A. FISHER, WARNS, Against Growding Carbon Black Industry Nat. Petr. News **10**, 64 [1918]. – J. FRÈRE, Rev. Prod. Chim. **29**, 685, 725 Ruß. – H. HADERT, Ruß, Eigenschaften, Herstellung, Verwendung. *Chem.-Ztg.* **1926**, 379. – H. L. KAUFFMANN, Oil Weekly **54**,

H. 8, 31 [1929]; *Chem. Abstracts* **1929**, 5015: Fortschritte in der Herstellung von Ruß. — KOHLER, Rußfabrikation. — M. LANGTON, Industr. Chemist and Chem. Manuf. **1928**, 311: Die Mineralschwarze. — J. W. MALLET, U. S. Centen. Commission Int. Exhibition 1876: Lampenschwarz aus Naturgas. — C. A. MITCHELL, T. C. HEPWORTH, Inks. 1916. — R O. NEAL, Rußerzeugung. *Chem metallurg. Engin.* **23**, 785 [1920]. — R. O. NEAL & G. St. Y. PERROT, U. S. Bureau of Mines Bull. 192 [1922], 95 Seiten, enthalt ausführliche Angaben über die in Amerika angewandten Verfahren. — T. OPLER, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **9**, 272 [1890]: Unfallverhütung, Lampenschwarzindustrie. — B. B. STUTLER, The Largest Lampblack Factory. Oil & Gas Journ. **10**, 1 [1911]. — N. UNDERWOOD und J. V. SULLIVAN, Chemie und Technologie der Buchdruckerschwärze, 1915. — G. E. TAYLOR, The Conservation of Natural Gas in West Virginia. Bull. of College of Eng., Univ. of West Virginia, Juli 1918 — BR THIEME, Elektrische Herstellung von Lampenschwarz. *Ztschr. Elektrochem.* **18**, 131 [1912]; Die Rußerzeugung in der Patentliteratur. *Farben Ztg.* **1913**. — E. THORPE, Dictionary 1912/13, **1**, 664. — ZERR-RUBENCAMP, Handbuch der Farbenfabrikation. — K. ZOPF, Die Gewinnung von Ruß (Patentliteratur), Metallbörse **13**, 1083. — Über die modere Gewinnung von Ruß. *Elektrochem. Ztschr.* **1913**, 61. — U. S. Bureau of Standards, Circ. 53 [1915]: Zusammensetzung, Eigenschaften und Untersuchung von Buchdruckerschwärze. — Oil & Gas Journ. **17**, 48 [1918]: Gasverschwendung bei Schwärzeherstellung. *Chem. Age* **6**, 764 [1922]; *Chem.-Ztg.* **1922**, Beil. 289: Erdgas und Ruß. Siehe ferner *Chem.-Ztg.* **1923**, 486 und *Engin.-Mining Journ.* **115**, 290. *Leopold Singer.*

Kohlenstofftetrachlorid s. Tetrachlorkohlenstoff.

Kohleveredlung. Während früher Kohle und andere natürliche kohlenstoffhaltige Materialien im wesentlichen nur zur Erzeugung von Wärme und Kraft — durch direkte Verbrennung — verwendet wurden, wobei die in der Kohle aufgespeicherte Energie nur recht unvollkommen ausgenutzt wird, macht sich seit einigen Jahrzehnten immer stärker das Bestreben bemerkbar, unsere rohen Brennstoffe zu „veredeln", d. h. möglichst in solche Produkte umzuwandeln, die eine wirtschaftlichere Verwertung — als flüssige Brennstoffe oder als hochwertige chemische Stoffe — gestatten. Damit werden die natürlichen Brennstoffe immer mehr Ausgangsmaterial der chemischen Industrie, und ihre Verarbeitung im Sinne einer „Kohleveredlung" wird ein wichtiger Zweig der chemischen Technik. Faßt man die Kohleveredlung in dieser weiten Bedeutung als Überführung des Kohlenstoffes fossiler und rezenter Brennstoffe in wertvollere Verbindungen auf, so fällt streng genommen unter den Begriff „Kohleveredlung" auch z. B. die Gewinnung von Düngemitteln aus Luftstickstoff, da hier gegebenenfalls die Kohle der relativ kostbarste Ausgangsstoff — für die Erzeugung des Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches — ist (abgesehen von der durch Kohle gelieferten Kraft).

In der folgenden Darstellung wird versucht, einen Überblick über die verschiedenen Wege der Kohleveredlung zu geben, wobei bezüglich der Einzelheiten auf schon behandelte oder noch zu behandelnde Sonderkapitel dieses Werkes hingewiesen wird. Hierbei sind die Versuche, durch Extraktion von Kohle u. s. w zu nutzbaren Produkten zu gelangen, sowie das schon rege bearbeitete Problem der Oxydation von Paraffin, Mineralölen u. s. w. zu Fettsäuren und anderen Verbindungen, nicht berücksichtigt worden (vgl. Bd. **II**, 614). Ausführlicher sollen im Rahmen dieses Beitrages diejenigen Verfahren der Kohleveredlung behandelt werden, die sich auf die durch Wasserstoffanlagerung bewirkte Umwandlung kohlenstoffhaltiger Materialien in flüssige Produkte, hauptsächlich Benzin, beziehen, also die Verfahren, die häufig unter der nicht gerade sehr glücklich gewählten Bezeichnung „Kohleverflüssigung" zusammengefaßt werden. Zur besseren Veranschaulichung sind die wichtigeren Verfahren der Kohleveredlung in Abb. 227 auch graphisch dargestellt worden. Dieses Schaubild zeigt die überragende Bedeutung, welche dem Problem der Kohleveredlung schon heute in der chemischen Technik zukommt. Im wesentlichen ergeben sich folgende Möglichkeiten der Kohleveredlung:

I. Herstellung von Calciumcarbid aus Koks und Weiterverarbeitung des daraus erhältlichen Acetylens (Bd. **I**, 141) auf Acetaldehyd (Bd. **I**, 95) und andere wertvolle Chemikalien. Wenn auch mengengemäß die Verwertung des Koks zur Carbidgewinnung im Verhältnis zu seinen übrigen Verwendungszwecken keine große Rolle spielt und im übrigen auch ein verhältnismäßig hoher Kraftbedarf für die Carbidherstellung nötig ist, so verdient dieser Prozeß doch deshalb unter den

Kohleveredlungsverfahren angeführt zu werden, weil durch ihn – im Acetylen bzw. in dem daraus erhältlichen Acetaldehyd – ein Stoff erschlossen wird, der in der chemischen Technik eine sehr wichtige Rolle spielt. Es wird zwar versucht, Acetylen auch auf anderen Wegen zu gewinnen (vgl. weiter unten); bis jetzt ist es aber noch nicht gelungen, für synthetische Zwecke das aus Carbid in höchster Konzentration gewinnbare Acetylen durch Acetylen anderer Herkunft zu ersetzen. Acetaldehyd liefert bekanntlich bei der Reduktion Äthylalkohol (Bd. I, 715), bei der Oxydation Essigsäure (Bd. IV, 649), bei der Kondensation – je nach den Reaktionsbedingungen – Essigester oder Aldol bzw. Crotonaldehyd (Bd. III, 467) oder Harze. Von der Essigsäure gelangt man zu ihren Estern, zum Aceton (das auch direkt vom Acetylen oder auch vom Acetaldehyd oder vom Äthylalkohol her zugänglich gemacht worden ist) und zum Essigsäureanhydrid; vom Crotonaldehyd führt Hydrierung bzw. Reduktion über Butyraldehyd (Bd. II, 718) zum n-Butylalkohol (Bd. II, 710), während Oxydation des Butyraldehyds Buttersäure liefert. Vom Aceton aus eröffnen sich über das Isopren Ausblicke auf die Gewinnung von künstlichem Kautschuk.

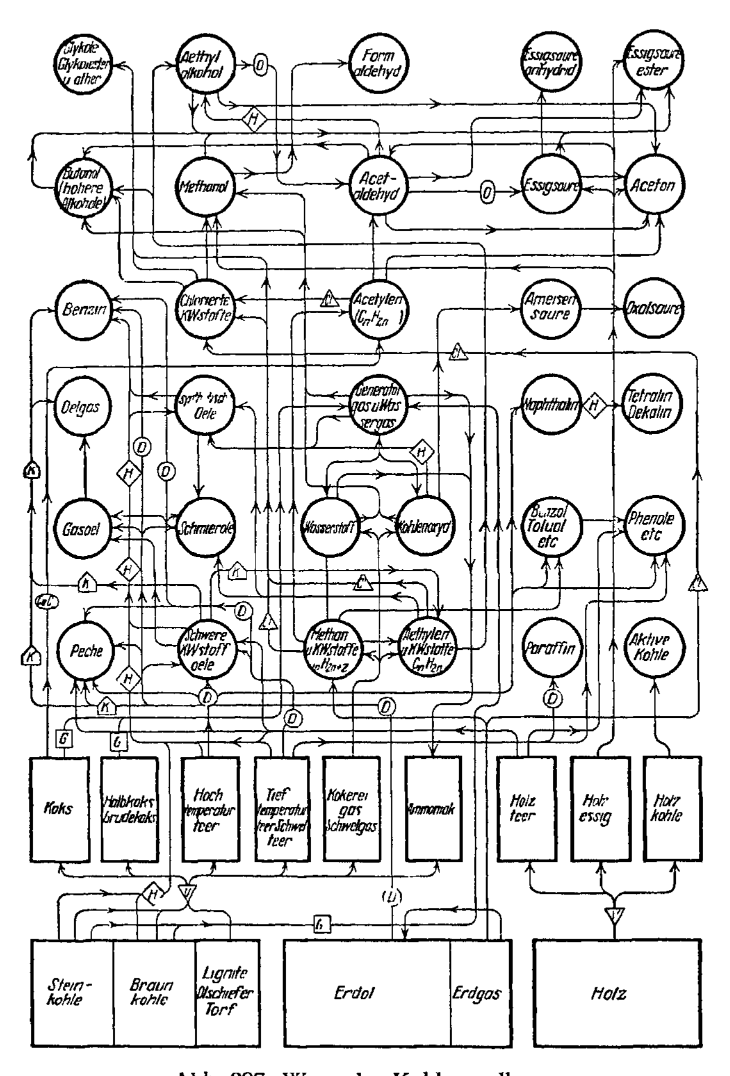


Abb. 227. Wege der Kohleveredlung
Cl Reaktion mit Chlor
D Destillation (frakt.)
G Vergasung
H Hydrierung (Reduktion)
K Cracken
O Oxydation
V Verkokung, Verschwelung

II. Trockene Destillation fester Brennstoffe. Der älteste technologische Prozeß dieser Art, die Holzverkohlung (Bd. VI, 171), ergibt neben Holzkohle, die z. B. zur Gewinnung aktiver Kohle verwendet werden kann, Holzteer und (neben noch nicht genügend ausgenutzten Gasen) Holzessig, aus dem sich hauptsächlich Essigsäure, Methanol und Aceton gewinnen lassen, also Stoffe, die jetzt auch synthetisch erhalten werden. Methanol ist unter anderm wichtig als Ausgangsstoff für die Herstellung von Formaldehyd (Bd. V, 413), dessen Bedeutung für die Industrien der Kunstharze bzw. Kunststoffe, der Arzneimittel, Farbstoffe, Gerbstoffe, für die Desinfektion u. s. w. immer noch wächst. Im Gegensatz zum Holzteer, der als Rohstoff keine große Rolle spielt, ist der bei der Trockendestillation der Steinkohlen (s. Leuchtgas, Kokerei) anfallende Steinkohlenteer – infolge seines

Gehaltes an aromatischen Verbindungen (Benzol, Toluol, Xylol, Phenol, Kresole, Naphthalin, Anthracen u. s. w.) — die Grundlage bedeutender Industrien geworden (Farbstoffe, Arzneimittel, Riechstoffe u. s. w.). Der gleichzeitig erhaltene Koks findet in erster Linie Verwendung zu metallurgischen Zwecken. Das bei der Kokerei erhaltene Gasgemisch — hauptsächlich Wasserstoff, Methan, Kohlenoxyd und Äthylen — wird noch immer in relativ großen Mengen unwirtschaftlich verbrannt, wenn auch in letzter Zeit seine rationelle Verwertung — durch Einstellung des Heizwertes und anderer Eigenschaften (Ferngasversorgung) und durch Verflüssigung und Zerlegung in die Komponenten (s. Bd. **I**, 381, 403) Fortschritte gemacht hat.

Die trockene Destillation von Steinkohlen bei niedrigeren Temperaturen („Tieftemperaturverkokung", s. auch Kraftgas) ergibt, außer gasförmigen Produkten, einerseits einen hochwertigen „Halbkoks", der in England als rauch- und rußloser Brennstoff (Coalite) benutzt wird oder zur Vergasung in Generatoren Verwendung findet, andererseits einen phenolreichen Teer. Während bitumenarme Braunkohle im allgemeinen in Generatoren meist vollständig vergast wird, unterwirft man bitumenreiche Braunkohle einer schonenden Destillation (s. Braunkohlenschwelerei, Bd. **II**, 589), die außer Grudekoks, Teerwasser und Gasen einen Schwelteer liefert, aus dem sich Öle verschiedenster Art (unter anderm auch Braunkohlenbenzin) sowie Paraffin gewinnen lassen. Je tiefer die Temperatur ist, bei der Teer gebildet wird, umso mehr Teer und umso weniger Gas wird erzeugt, und umso mehr Paraffine und Olefine enthält der Teer. Die Destillation von Ölschiefer und Torf spielt gegenüber der von der Stein- und Braunkohle vorläufig nur eine untergeordnete Rolle, wenn auch aus beiden Rohstoffen verhältnismäßig „edlere" Produkte — neben Koks leichte und schwere Öle und Paraffin — erhalten werden können.

Nach den Mitteilungen aus dem Arbeitsbereich der METALLGESELLSCHAFT A. G., Frankfurt a. M., Nr. 2, wurden im Jahre 1927 in 1000 *t* verbraucht (I) bzw. im Inland erzeugt (II):

	I	II
Leichte Treiböle (Benzin, Benzol)	976	164[1]
Schwere Treib- und Heizöle (Diesel-, Gas- und Heizol)	428	336
Schmieröle	386	?
Leuchtöle	165	?
Verschiedenes	45	?
	2000	1404

Von den verschiedenen im Kokereigas enthaltenen Bestandteilen wird z. Z. hauptsächlich der Wasserstoff zur Herstellung von synthetischem Ammoniak benutzt, in geringem Umfange Methan in Wasserstoff und Äthylen in Äthylalkohol verwandelt. Nachstehend sei eine Übersicht über Vorschläge zur chemischen Verwertung dieser Substanzen gegeben, soweit diese Vorschläge technisches Interesse besitzen.

Methan (Literatur über chemische Verwertung s. NASH und STANLEY, Fuel 7, 397 [1928]) steht heute durch Zerlegung von Kokereigas nach dem LINDE-BRONN-Verfahren in großen Mengen zur Verfügung und ist im übrigen auch als Naturgas reichlich vorhanden, so daß seine verschiedentlich vorgeschlagene Synthese (vgl. Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle 4, 486 [1919]; ferner *Brennstoff-Chem.* 4, 193 [1923]) aus Kohlenoxyd und Wasserstoff ($CO + 3\,H_2 = CH_4 + H_2O$ oder $2\,CO = CO_2 + C$) bzw. Kohlendioxyd und Wasserstoff ($CO_2 + 4\,H_2 = 2\,H_2O + CH_4$) weniger aktuell erscheint. Eher kommt umgekehrt seine Umsetzung mit Wasserdampf in Kohlenoxyd bzw. -dioxyd und Wasserstoff ($CH_4 + H_2O = CO + 3\,H_2$ bei hohen Temperaturen bzw. $CH_4 + 2\,H_2O = CO_2 + 4\,H_2$ bei niedrigen Temperaturen) in Betracht (vgl. FISCHER, TROPSCH, *Brennstoff-Chem.* **9**, 39 [1928]), da auf diese Weise das Kokereigas fast restlos in Wasserstoff und CO_2 verwandelt werden kann.

Außerdem kann Methan folgenden Umwandlungen unterworfen werden: 1. Herstellung von Wasserstoff (und Ruß) ($CH_4 = C + 2\,H_2$); 2. Überführung in Acetylen ($2\,CH_4 = C_2H_2 + 3\,H_2$) bei hohen Temperaturen oder mit Hilfe dunkler elektrischer Entladungen (vgl. *I. G.*-Patente, Bd. **IV**, S. 649, sowie FISCHER und PETERS, *Brennstoff-Chem* **10**, 108 [1929]; 3. Überführung in Äthylen; 4. Oxydation zu Methanol, Formaldehyd oder Ameisensäure; 5. Überführung in Benzol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe nach dem Verfahren von FRANZ FISCHER (*Brennstoff-Chem.* **9**, 309

---

[1] Davon Gasöle 114 (aus Braunkohle), Teeröle 50 (aus Steinkohle).

[1928]; FRANCIS, *Ind. engin. Chem.* **20**, 277 [1928]); 6. Halogenierung zwecks Gewinnung von Methylchlorid, aus dem durch Verseifung Methanol entsteht, und von anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen (Lösungsmitteln). Die Verfahren 2, 3 und 5 sind z. Z. wohl noch nicht über das Versuchsstadium hinausgelangt, auch die Umsetzung 4 konnte technisch noch nicht in Wettbewerb mit den bisher angewandten Methoden treten; die Umsetzung 6 ist zwar technisch gut durchgearbeitet, aber wirtschaftlich z. Z. nicht realisierbar

Äthylen, das auch aus Methan oder Acetylen gewonnen werden kann, laßt sich über Äthylschwefelsäure bzw. Athylchlorid in Athylalkohol überführen (Bd. **I**, 717). Hydrierung fuhrt zum Äthan (Bd. **I**, 650). Oxydation, heute meist durch Anlagerung von unterchloriger Säure und nachfolgende Verseifung ausgeführt, gibt Glykol (Bd. **I**, 754; **V**, 828), dessen Ester und Äther wertvolle Lösungsmittel sind. Polymerisation führt unter geeigneten Bedingungen zu cyclischen Kohlenwasserstoffen. Mit Bortrifluorid, ev. zusammen mit Nickel, als Katalysator erhielt OTTO (*Ztschr angew. Chem.* **40**, 700 [1927]) bei Zimmertemperatur und erhohtem Druck aus Athylen schmierolartige Rohöle. Analoge Umsetzungen geben die höheren Homologen des Athylens; so können z. B. sekundäre Alkohole aus den beim Cracken gebildeten olefinhaltigen Gasen gewonnen werden. Durch Einwirkung von Olefinen auf Benzol, Toluol u. s. w. sowie auf aromatische Kohlenwasserstoffe enthaltende Teeröle in Gegenwart von Halogeniden des Aluminiums, Eisens oder Bors bei Temperaturen von etwa 350° können nach WULFF Schmieröle gewonnen werden (*Ztschr. angew. Chem.* **41**, 626 [1928]).

Für die Gewinnung von Wassergas bzw. Generatorgas – technisch wichtiger Rohmaterialien für Synthesen (Methanol, künstliche Treiböle; Ammoniak) – kommt hauptsächlich die Vergasung von Braunkohle, minderwertiger Steinkohle, von Koks und Halbkoks in Betracht. Diese Gasgemische liefern auch billigen Wasserstoff (Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserdampf nach der Gleichung $CO + H_2O = H_2 + CO_2$) (Bd. **I**, 377), der die Voraussetzung für die industrielle Durchführung von Reduktions- bzw. Hydrierungssynthesen bildet (andere Wasserstoffquellen s. Wasserstoff). Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Herstellung von Kohlenoxyd und Kohlensäure aus Kohle bzw. Koks ebenfalls als Kohleveredlung aufzufassen ist. Ersteres dient in reinem Zustande unter anderm auch zur Herstellung von Ameisensäure (Bd. **I**, 330), Chlorkohlenoxyd (Bd. **III**, 351) u. s. w.; über die zahlreichen Verwendungszwecke der Kohlensäure s. Bd. **VI**, 588.

III. Das Cracken von Erdölprodukten und Teeren, d. h. die pyrogenetische Zersetzung derartiger Stoffe (in der Dampf- sowie in der Flüssigkeitsphase) bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, hat hauptsächlich den Zweck, Produkte mit einem für die Verwendung zu hohen *Kp* in solche mit niedrigem *Kp* (Benzine) umzuwandeln (Bd. **IV**, 522). Bei den gewöhnlichen Crackverfahren ohne Anwendung von Druck findet neben der hauptsächlich beabsichtigten Bildung von Benzin und der Abspaltung von Methan, Äthylen, Wasserstoff u. s. w. eine Polymerisation des nicht abdestillierenden Restes statt, die zur Entstehung von Asphalten und schließlich von festem Petrolkoks führt. Bei der Druckwärmespaltung wird die Bildung von Gasen zugunsten der von Benzinen zurückgedrängt.

Die *I. G.* (*F. P.* 660 559 [1928]) erhält bei der Spaltung von Kohlenwasserstoffen bei mäßig hohen Drucken (z. B. 10 *Atm.*) besonders hohe Ausbeuten an niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen durch Anwendung komplexer Verbindungen vom Charakter der MEERWEINschen Ansolvosäuren (z. B. mit einer Verbindung von α-Naphthensäure mit $SnCl_4$) als Katalysatoren.

Die Erhitzung von Ölen bei gewöhnlichem Druck liefert bei sehr hohen Temperaturen in erster Linie das sog. Ölgas (s. d.). Man kann dabei sowohl von bestimmten Fraktionen („Gasöl") des Erdöls wie auch von solchen des Braunkohlenteeröls, Schieferöls und anderer Öle ausgehen. Neben Ölgas werden Teer und Koks erhalten. Beim Komprimieren des Ölgases (auf 10–12 *Atm.*) für Transportzwecke tritt teilweise Verflüssigung ein, wobei ein flüssiges Kohlenwasserstoffgemisch abgeschieden wird, das zum größten Teil aus Benzol, Toluol und Homologen besteht.

IV. Hydrierung. Im wesentlichen sind 2 Hauptgruppen von Hydrierungsverfahren zu unterscheiden:

1. die Gewinnung von flüssigen Stoffen aus Kohlenoxyd (bzw. Kohlendioxyd) und Wasserstoff (bzw. Methan);

2. die Gewinnung von flüssigen Stoffen durch direkte Hydrierung von Kohlen, von flüssigen Kohleprodukten, wie Teeren, Ölen u. s. w., von Erdöl bzw. Erdölprodukten, Bitumen, Pech u. s. w.

Der *BASF* gebührt das Verdienst, zuerst gezeigt zu haben, daß die Vereinigung von Kohlenoxyd und Wasserstoff unter bestimmten Arbeitsbedingungen nicht zum Methan führt, sondern ein flüssiges Gemisch von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Säuren liefert. Nach dem grundlegenden *D. R. P.* 293 787 (vom 8. März 1913) werden derartige Gemische durch Behandeln der Oxyde des Kohlenstoffes mit Wasserstoff oder wasserstoffreichen Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren bei höheren Temperaturen und unter höheren Drucken erhalten. Als Katalysatoren sollen z. B. brauchbar sein: Cer, Chrom, Kobalt, Mangan, Molybdän, Osmium, Palladium, Titan und Zink bzw. Oxyde oder sonstige Verbindungen, vorteilhaft unter Zusatz von basischeren Stoffen wie Alkalihydroxyd. Leitet man beispielsweise über mit Kobaltoxyd oder Osmiumoxyd und etwas Ätznatron imprägnierten reinen Asbest bei 100 *Atm.* Druck und 300—400° ein Gemisch von 2 Tl. reinem Kohlenoxyd und 1 Tl. reinem Wasserstoff, so entstehen — unter Abscheidung von Kohlenstoff und Bildung von Wasser und Kohlensäure — neben Methan höhere Kohlenwasserstoffe und Sauerstoffderivate von Kohlenwasserstoffen. Beim Überleiten eines Gasgemisches, bestehend aus 62% CO, 28% H_2, 4% CO_2, 2% CH_4 und 4% N_2 über eine Zinkoxyd und Kaliumcarbonat enthaltende Kontaktmasse bei 120 *Atm.* und 360—420° erhält man eine ölige Schicht (*Kp* 20—200° und darüber), die ungefähr zu $^2/_3$ aus gesättigten und zu $^1/_3$ aus olefinischen Kohlenwasserstoffen besteht und außerdem sauerstoffhaltige organische Verbindungen enthält, sowie eine wässerige Flüssigkeit, in der unter anderm Alkohole, Ketone (Aceton), Aldehyde (Formaldehyd), Säuren (Essigsäure und Homologe) u. s. w. nachgewiesen werden können (s. auch *A. P.* 1 201 850, MITTASCH und CHR. SCHNEIDER).

Bei dem weiteren Studium dieser Reaktion gelang es dann der *BASF* sowie PATART, das Verfahren derart zu leiten, daß man Methanol (s. d) als Hauptprodukt erhält. Die *BASF* hat ferner im *F. P.* 581 816 die wichtige Beobachtung niedergelegt, daß durch besondere Katalysatoren, durch geeignete Wahl der Berührungsdauer und Temperatur aus dem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Stelle von Methanol höhere Alkohole, insbesondere Isobutylalkohol, erhalten werden können.

Diese Reaktion ist ferner von der *I. G.* auch in der Richtung eines Verfahrens zur Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen (bei Drucken unterhalb 50 *Atm.* und in Gegenwart von Katalysatoren, wie z. B. Metallsulfiden) ausgebaut worden (vgl. z. B. *E. P.* 269 521 [1926]).

Auf die Herstellung von Methanol aus Kohlenoxyd und Wasserstoff wird genauer im Kapitel „Methanol" eingegangen; hier sei nur erwähnt, daß 1 *t* Kohle etwa 400—500 *kg* Methanol ergibt.

Etwa seit 1922 hatten auch FRANZ FISCHER und TROPSCH die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und überschüssigem Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren unter Druck untersucht (vgl. *Brennstoff-Chem.* **4**, 276 [1923]; **5**, 201 [1924]; *B.* **56**, 2428 [1923]), nachdem vorher von FISCHER und SCHRADER versucht worden war, organische Stoffe, wie Kohle, Torf, Erdöl u. s. w., mit Natriumformiat (*D. R. P.* 370 975 vom 22. August 1920) oder mit Kohlenoxyd (*D. R. P.* 382 367 vom 24. Oktober 1920) in Gegenwart von Wasser unter Druck zu hydrieren. Sie erhielten beim Überleiten von Wassergas über Eisenspäne, die mit Kaliumcarbonat überzogen waren, bei 400—450° unter Druck ein komplexes Gemisch von folgender Zusammensetzung: 10% organische Säuren, 29% wasserlösliche Alkohole, Aldehyde und Ketone (darunter etwa 1,5% Methanol), 48% mit Wasserdampf flüchtiges Öl und 20% nicht mit Wasserdampf flüchtiges Öl. Je stärker die zur Alkalisierung des Eisenkontaktes benutzte Base war, umsomehr Öl (Synthol) wurde gebildet; mit schwachen Basen wurden mehr wasserlösliche Produkte erhalten (vgl. *D. R. P.* 411 216 vom 3. November 1922). Durch Druckerhitzung ließ sich das Synthol in Kohlenwasserstoffe (Synthin) umwandeln. Später gelang es FISCHER und TROPSCH (*Brennstoff-Chem.* **7**, 97, 299 [1926]; **8**, 1 [1927]; *B.* **59**, 830, 832, 923 [1926]; **60**, 1330 [1927]; Proc. Int. Conf.

bitum. Coal **1926**, 234]), die Hydrierung von Kohlenoxyd auch bei gewöhnlichem Druck durchzuführen. Nach diesem Verfahren (*E. P.* 255 818 [1925], *F. P.* 613 200 [1926], *D. R. P.* 484 337 vom 22. Juli 1925) leitet man Gemische von Kohlenoxyd (bzw. -dioxyd) mit Wasserstoff, also Wassergas, unter gewöhnlichem (oder auch schwach erhöhtem oder erniedrigtem) Druck über Katalysatoren (ausgenommen Nickel) bei Temperaturen, die niedriger liegen als diejenigen, bei denen man mit dem betreffenden Katalysator Methan erhält, worauf man die höheren Homologen des Methans durch Behandeln mit Waschölen, durch Absorption, Kompression oder Abkühlung abscheidet. Als Katalysatoren kommen z. B. feinverteiltes Kobalt und feinverteiltes Eisen, oder auch Zinkoxyd und Eisen, in Betracht; die geeigneten Temperaturen liegen zwischen 200 und 300°. Aus 1 m^3 Wassergas entstehen etwa 100 *g* Kohlenwasserstoffe (nach D. F. SMITH und Mitarbeitern [*Ind. engin. Chem.* **20**, 1341] 92—146 *g*), während die Gleichung $3\,CO+3\,H_2=CO_2+H_2O+2\,[CH_2]$ einer Ausbeute von 190 *g* Kohlenwasserstoffen $[CH_2]$ entspricht (vgl. auch D. F. SMITH und Mitarbeiter, *Ind. engin. Chem.* **20**, 462, 1341; O. C. ELVINS, *Journ. Soc. chem. Ind.* **46**, T 473, sowie A. ERDELY und A. W. NASH, *Journ. Soc. chem. Ind.* **47**, T 219, woselbst auch eingehende Angaben über die Katalysatoren zu finden sind). In dem Reaktionsgemisch sind Äthan, Propan und Butan („Gasol"), ferner Benzin- und Petroleumkohlenwasserstoffe sowie Paraffin enthalten (vgl. FISCHER, TROPSCH, *Brennstoff-Chem.* **9**, 21 [1928], sowie H. TROPSCH und H. KOCH, ebenda **10**, 337 [1929]). Die Ausgangsgase müssen bei dieser Synthese möglichst rein, insbesondere frei von Schwefel- und Arsenverbindungen sein. Als Katalysatorgifte gelten hierbei nicht nur Schwefelwasserstoff, sondern auch organische Schwefelverbindungen. Ersterer kann durch Zerlegung in Schwefel und Wasserstoff mittels Ferricyankaliums — unter elektrolytischer Rückoxydation des Ferrocyankaliums zu Ferricyankalium — beseitigt werden (vgl. *E. P.* 289 885 [1927], *F. P.* 653 303 [1928]); letztere lassen sich mit Kontaktstoffen wie Blei oder Zinn in Mischung mit organischen Basen oder Säureanhydriden oder mittels Edelmetalle in Schwefelwasserstoff überführen (vgl. *D. R. P.* 448 298 vom 30. Juli 1025; *E. P.* 254 288 und 282 634 [1925/26]). Technisch ist das Verfahren bis jetzt noch nicht ausgeführt worden; es befindet sich z. Z. im Versuchsstadium.

In diesem Zusammenhang ist noch das Verfahren von PRUD'HOMME zu erwähnen, das die unmittelbare Hydrierung von Destillations- und Generatorgasen zum Gegenstande hat (vgl. PRUD'HOMME, Le Pétrole Roi, Paris 1927). Der Brennstoff wird bei diesem Verfahren bei 500—600° vergast. Die heißen, gereinigten, insbesondere von Schwefel befreiten Gase werden unter Druck bei 250° in Gegenwart von Wasserdampf hydriert, wobei zum Hydrieren teils schon vorhandener molekularer Wasserstoff, teils Wasserstoff aus der Reaktion $CO+H_2O$, teils aus der Umsetzung von H_2S erhaltener Wasserstoff dient. Das Rohöl wird noch einmal hydriert und dann raffiniert und enthält angeblich 70% unter 200° siedende Bestandteile.

Nach den Patentschriften (z. B. *F. P.* 554 529) stellt sich das Verfahren folgendermaßen dar: Man führt Generatorgas mit Nickel als Katalysator in Methan über und leitet entweder dieses, ev. mit Zusätzen von Kohlenoxyd oder Wasserstoff, über bestimmte Katalysatoren (z. B. Borfluorid, Aluminiumchlorid, kolloides Palladium), oder man verwandelt das Methan mit Nickel- oder Vanadiumkatalysatoren bei 300° in ein Gemisch von Acetylen und Wasserstoff, das darauf bei etwa 300° nochmals über Katalysatoren (fein verteiltes Eisen, Nickel oder Kobalt) geschickt wird. Nach dem *E. P.* 238 931 von PRUD'HOMME kann man auch Gemische von Wassergas mit Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe, welch letztere z. B. bei der Vergasung fester Brennstoffe in Generatoren in den oberen Brennstoffschichten, über der reduzierenden Zone, erhalten werden, über eine Reihe von Katalysatoren leiten, wobei zunächst Methan, dann Acetylenkohlenwasserstoffe entstehen, die sich schließlich polymerisieren.

Ob unter den angegebenen Arbeitsbedingungen aus den gasförmigen Bestandteilen, die z. B. bei der Schwelung von Braunkohle auftraten, wirklich zusätzliche Mengen von Benzin erhalten werden, erscheint fraglich.

Die COMPAGNIE DE BÉTHUNE hat sich ein Verfahren patentieren lassen (*F. P.* 613 541 [1925]), nach dem aus Steinkohlendestillationsgasen bzw. Gemischen von

Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff unter Druck (400 *Atm.*) bei 400—600° mit Metalloxydkatalysatoren (z. B. Eisenoxydoxydul) Alkohole erhalten werden. Aus den beim Abkühlen bzw. bei der Abscheidung der wässerig-alkoholischen Flüssigkeit nicht kondensierten Restgasen können durch Überleiten über aktive Kohle bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck bei 100—400° beträchtliche Mengen unterhalb 100° siedender Kohlenwasserstoffe erhalten werden. Das Verfahren (s. auch Moniteur des Prod. chim. **11**, Nr. 114, 1—5 [1928]) ist durch *F. P.* 613542 [1926] und 615972 [1925] weiter im Sinne der Gewinnung erdölartiger Kohlenwasserstoffe aus Methan oder methanhaltigen Gasgemischen ausgebaut worden.

Während die Methanolsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff seit 1923 in größtem Maßstabe von der *I. G.* und neuerdings auch von ausländischen Firmen ausgeführt wird, scheinen die Bemühungen, aus denselben Ausgangsstoffen zum Benzin bzw. zu erdölartigen Kohlenwasserstoffen zu gelangen, noch nicht zu technischen Erfolgen geführt zu haben. Dagegen ist die sog. direkte Hydrierung der Kohle, d. h. die Überführung fester und vor allem hochsiedender flüssiger Rohmaterialien in flüssige, niedrig siedende Motorenbrennstoffe auf dem Wege der Wasserstoffanlagerung bereits in bemerkenswertem Umfange großtechnisch verwirklicht worden.

Die ersten Angaben, nach denen aus Steinkohle — durch Erhitzen mit hochkonzentrierter Jodwasserstoffsäure unter Druck — 60% mehr oder weniger leicht siedende Öle erhalten werden, hat M. BERTHELOT (*Ann. de Chim. et de Phys.* [4] **20**, 392 [1870]) gemacht. Im Jahre 1897 veröffentlichten SABATIER und SENDERENS ihre ersten Arbeiten über die direkte Hydrierung flüchtiger organischer Substanzen mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Kontaktsubstanzen. W. IPATIEFF konnte dann weiterhin (1904) in einer Reihe von grundlegenden Arbeiten zeigen, daß gewisse organische Substanzen (Alkohole) durch Erhitzen mit Wasserstoff unter Druck ev. bei Gegenwart von Katalysatoren (z. B. Eisen des Druckgefäßes) gespalten und gleichzeitig zu Paraffinkohlenwasserstoffen reduziert werden (s. auch A. KLING, *Chimie et Industrie* **11**, 1071 [1924]).

Die technischen Verfahren der eigentlichen Kohlehydrierung lassen sich einteilen in solche, die bei gewöhnlichem oder wenig erhohtem Druck (etwa unter 50 *Atm.*) vor sich gehen, und solche, die bei höheren Drucken (z. B. etwa 200 *Atm.*) ausgeführt werden. Vorschläge, bei extrem hohen Drucken (etwa bei 1000 *Atm.*) Kohle zu hydrieren (vgl. *I. G.*, *F. P.* 616237 [deutsche Prior. 1925], IMP. CHEMICAL INDUSTRIES und GORDON, *E. P.* 309095 [1927], 309239 [1928]), sind vorläufig ohne große technische Bedeutung. Das Arbeiten bei mäßig hohen Drucken bietet, gegenüber dem bei Atmosphärendruck, eher Vorteile als Nachteile, unter anderm auch wegen der kleiner zu bemessenden Reaktionsgefäße. Vielfach ist vorgeschlagen worden, an Stelle von molekularem Wasserstoff Wasserstoff in statu nascendi zum Hydrieren zu benutzen, wobei als Wasserstoff liefernde Reaktion z. B. die Zersetzung von Wasserdampf, von Schwefelwasserstoff od. dgl. mit Metallen bzw. Metalloxyden u. s. w. benutzt werden kann. Näheres über diese Verfahren, die zum Teil als „Crackverfahren" aufgefaßt werden können, ist der Patentzusammenstellung (Tabelle S. 656 ff.) zu entnehmen. Es ist ferner der Vorschlag gemacht worden, den bei der Hydrierung für schädlich gehaltenen Schwefelwasserstoff, der aus dem Schwefel der Ausgangsprodukte stammt, durch Zugabe von Oxyden zu binden. Wie weit hierbei Oxyde bzw. Sulfide wieder die eigentliche Hydrierung katalytisch beeinflussen, mag dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist unter diesen Umständen eine Einteilung der Hydrierungsverfahren in solche, die mit Katalysator arbeiten, und in solche ohne Katalysatoren nicht immer einwandfrei durchzuführen. So ist z. B. mehrfach angezweifelt worden, ob das BERGIUS-Verfahren, das als typisches nicht katalytisches Verfahren bezeichnet wird, diesen Namen tatsächlich mit Recht verdient (vgl. z. B. VARGA, *Brennstoff-Chem.* **9**, 277 [1928]).

Die Patentliteratur macht im allgemeinen keinen Unterschied bezüglich der Verarbeitung von festen und flüssigen kohlenstoffhaltigen Ausgangsmaterialien oder behandelt nur aus formalen Gründen diese verschiedenen Ausgangsstoffe in verschiedenen Patenten. In der nachfolgenden Zusammenstellung (Tabelle S. 656) ist daher ebenfalls in dieser Hinsicht kein systematischer Unterschied gemacht worden. Nichtsdestoweniger variieren natürlich die Reaktionsbedingungen für die Hydrierung so verschiedenartiger Stoffe entsprechend ihrer chemischen Natur, wobei zu berücksichtigen ist, daß im allgemeinen wechselnde Gemische der verschiedensten Stoffe als Ausgangsmaterial vorliegen.

Als Pionierleistung auf dem Gebiete der direkten Kohlehydrierung ist das Verfahren von BERGIUS (Bergin-Verfahren) zu betrachten, das erstmalig in dem *D. R. P.* 301231 (vom 9. August 1913) von BERGIUS und BILLWILLER in der folgenden sehr weit reichenden Formulierung beschrieben wurde: „Verfahren zur Herstellung von flüssigen oder loslichen organischen Verbindungen aus Steinkohle u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß diese Ausgangsstoffe unter hohem Druck und bei erhohter Temperatur mit Wasserstoff zur Reaktion gebracht werden." Das Verfahren ist kontinuierlich. Von BERGIUS und anderen Autoren ist verschiedentlich über die technische und industrielle Entwicklung des Bergin-Verfahrens berichtet worden (z. B. BERGIUS: *Glückauf* **61**, 1317, 1353 [1925]; Gewerbefleiß **105**, 93 [1926], Proc. Intern. Conference Bit. Coal **1926**, 102; *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **69**, 1313, 1359 [1926]; *Mont. Rundschau* **18**, 184 [1926]; FRIEDMANN, Die Verflüssigung der Kohle nach Fr. BERGIUS, Berlin 1928; BRÜCKMANN: Die Erdöl- und Kohle-Verwertungs-Aktiengesellschaft, Berlin 1929; vgl. auch *Erdöl u. Teer* **5**, 238 [1929]) Über die Theorie haben sich unter anderen KLING und FLORENTIN (*Compt. rend. Acad. Sciences* **182**, 389, 526 [1926]; **184**, 822, 885 [1927]; *Bull. Soc. chim. France* [4] **41**, 864, 1341 [1927]; Chaleur et Ind. **9**, 331 [1928]) und SPILKER und ZERBE (*Ztschr. angew. Chem.* **39**, 1138 [1926]) geäußert. Wichtige Stationen auf dem Wege der chemisch-technischen Entwicklung des Verfahrens kennzeichnen Patentanmeldungen von 1914 (*D. R. P.* 303272, Verwendung hochsiedender Mineralöle oder Teere u.s.w. als Verteilungsmittel für die zu hydrierenden Ausgangsstoffe), von 1915 (*D. R. P.* 307671, Anwendung einer Aufschwemmung von Kohle u. s. w. in einem flüssigen, aber noch hydrierungsfähigen Produkt der Kohlehydrierung), von 1916 (*D. R P.* 299783, Verwendung von Kohlen mit nicht mehr als 85% *C*-Gehalt) und spätere Anmeldungen, welche die Wiedergewinnung bzw. -verwertung des Wasserstoffs aus den gasförmigen Reaktionsprodukten betreffen (z. B. *D. R. P.* 435588 [1924]). Nicht minder wichtig war der ingenieurtechnische Ausbau des Verfahrens von der Laboratoriumsversuchsanordnung bis zu der Apparatur, wie sie in der BERGIN-Anlage in Mannheim-Rheinau und in der größeren Versuchsanlage der A. G. FUR STEINKOHLEVERFLÜSSIGUNG UND STEINKOHLEVEREDLUNG, Duisburg, benutzt wird.

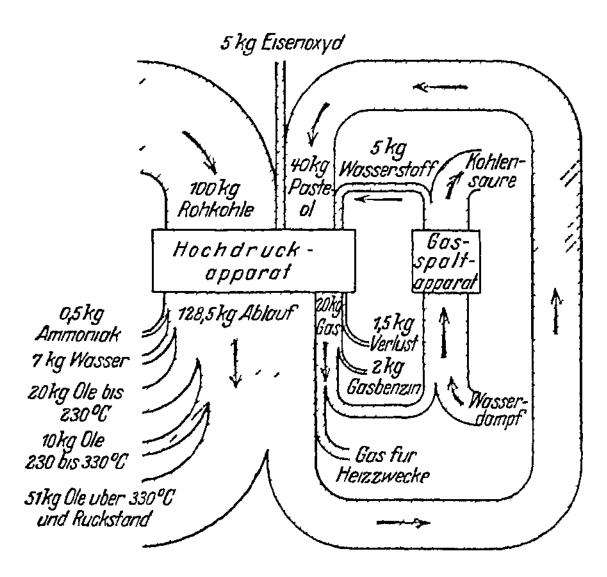


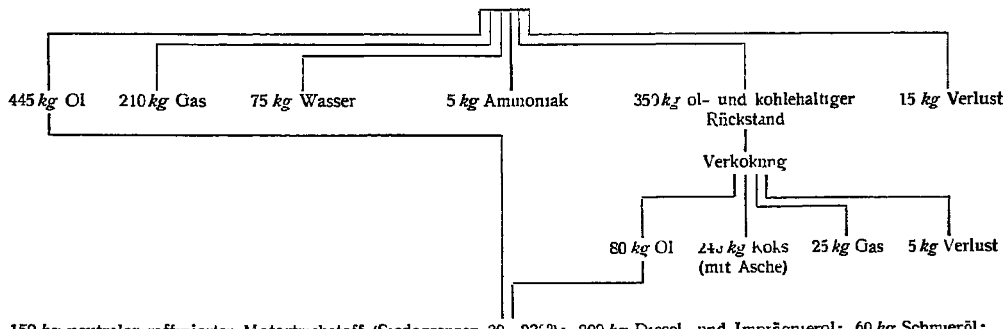
Abb 228. Schema der kontinuierlichen Arbeitsweise nach BERGIUS

Als Rohstoff wird in erster Linie billige Staubkohle verwendet. Der Wasserstoff wird (in Duisburg-Meiderich) aus vom Schwefel befreitem Kokereigas durch

Verflüssigung und Abtrennung von Methan, Äthan u. s. w. bei -200^0 gewonnen, kann aber auch aus den methan- und äthanhaltigen Reaktionsgasen des Prozesses selbst durch Aufspaltung mit Wasserdampf erhalten werden (vgl. das Schema Abb. 228). Die feingemahlene Kohle wird in einer Mischanlage mit 30–40% Mittel- und Schweröl (aus den Produkten der Kohlehydrierung) und schwefelbindendem Eisenoxyd zu einer dickflüssigen Paste angerührt und durch Hochdruckpressen in 8 *m* hohe, doppelwandige Reaktionsgefäße aus Spezialstahl (Durchmesser etwa 80 *cm*) eingeführt, in denen die Hydrierung bei einem Druck von 200 *Atm.* und bei einer Temperatur von 450–470° vor sich geht. Zwischen der äußeren, 17 *cm* starken drucktragenden Wandung und der inneren Wandung des eigentlichen Reaktionsgefäßes zirkuliert als Heizmaterial heißer Stickstoff, der bei der Abkühlung der Hydrierungsprodukte zunächst auf 400° vorerwärmt und dann in einem Bleibade auf eine Temperatur von 450° gebracht wird. Der Druck des Heizgases ist hierbei dem Druck im Reaktionsgefäß gleich oder annähernd gleich. Man arbeitet mit mehreren (in Duisburg-Meiderich mit 4) hintereinander geschalteten Reaktionsgefäßen, wobei wohl in der ersten Stufe zunächst nur eine Crackung stattfindet. Die Reaktionsprodukte gelangen durch ein Abzugsrohr aus dem Reaktionsraum in einen Kühler und werden schließlich auf Atmosphärendruck entspannt. Die Gase werden in einem Gasometer gesammelt, während sich die flüssigen und festen Produkte in Vorlagen abscheiden. Der nicht verbrauchte überschüssige Wasserstoff wird durch Berieselung mit Teerwaschölen gereinigt, in denen Methan, Äthan u. s. w. gelöst werden. Die Gefahren des Hochdruckbetriebes lassen sich durch Zentralisierung der Bedienung der Apparate in einem vom eigentlichen Hochdruckraum getrennten besonderen Meßraum auf ein Minimum beschränken.

Nachstehendes Schema zeigt die Ausbeuten aus Gasflammkohle.

Ausbeuten aus Gasflammkohle
1 *t* trockene Rohkohle [6% Asche] zuzuglich Wasserstoff und Eisenoxyd



150 *kg* neutraler raffinierter Motortriebstoff (Siedegrenzen 30–230°); 200 *kg* Diesel- und Imprägnieröl; 60 *kg* Schmieröl; 80 *kg* Heizöl; 35 *kg* Destillations- und Raffinationsverlust.

FRIEDMANN weist (l. c. S. 49 ff.) bei der Berechnung der Wirtschaftlichkeit des Bergin-Verfahrens darauf hin, daß die von BERGIUS gegebene Kalkulation (Gewinnspanne 50–100 M. pro 1 *t* Kohleöl) zwei unsichere Faktoren enthält, nämlich die Abschreibungsquote pro 1 *t* Produkt, die von der verschieden geschätzten Lebensdauer einer Hochdruckanlage abhängt, und die Entwicklung des Preises der Erdölprodukte, die abnehmende Tendenz zeigt. Nach anderen Angaben (*Chem.-Ztg.* **1928**, 228) soll je 1 *t* Kohle nur 150 *kg* Benzin, 100 *kg* Treiböl und 80 *kg* Schmieröl liefern. Nach neueren Mitteilungen (Berl. Tageblatt Nr. 342, 343 vom 23. Juli 1930) sollen die Versuche in Duisburg noch nicht so weit gediehen sein, um eine Hydrierung von Steinkohle in größerem Ausmaße durchführen zu können.

Die *BASF* bzw. die *I. G.* hat in den letzten Jahren die unmittelbare Hydrierung der Kohle und ihrer Umwandlungsprodukte unter Druck in Gegenwart von Katalysatoren zu einem bereits in größerem Maßstabe (im Leuna-Werk) ausgeübten technischen Verfahren ausbauen können, wobei ihr frühere wissenschaftliche und technische Erfahrungen auf dem Gebiete der Hochdrucksynthese zugute gekommen sind. Durch ihre umfangreichen Versuche, deren Ergebnisse in zahlreichen Patenten

bzw. Anmeldungen niedergelegt sind, insbesondere von KRAUCH und PIER, sowie durch Abkommen über die BERGIUS-Patente hat sich die *I. G.* einen weiten Vorsprung gegenüber anderen, ähnliche Ziele verfolgenden Unternehmen[1] gesichert. Soweit die bisher sichtbar gewordenen Patente erkennen lassen, kommen hier in erster Linie folgende Hauptgruppen von katalytisch wirkenden Stoffen in Betracht: 1. Molybdän bzw. Molybdänverbindungen, 2. Wolfram oder Chrom oder deren Verbindungen, 3. Sulfide, 4. Stickstoffverbindungen. Als geeignete Molybdänverbindungen werden z. B. genannt: Molybdänsäure, Ammonmolybdat, Molybdänsulfid; als Zusätze dazu andere inerte oder aktive Stoffe, (z. B. Eisen-, Kobalt-, Zinkoxyd, Magnesia, aktive Kohle, Kieselsäure u. s. w.). — Nach dem *E. P.* 270 698 [1926] sollen übrigens *Mo*-Verbindungen auch die einfache Überführung von kohlenstoffhaltigem Material aller Art in wertvolle flüssige Produkte — auch ohne Anwendung von Druck und ohne Zufuhr von Gasen, nur durch Wärmebehandlung — günstig beeinflussen.

Unter den Wolframverbindungen werden das Sulfid und die Wolframsäuren angeführt, unter den Chromverbindungen das Oxyd, das Hydroxyd und die Chromsäure, ebenfalls ev. in Mischung mit zahlreichen anderen Stoffen. Von den katalytisch wirkenden Sulfiden werden die von Elementen der Eisengruppe besonders erwähnt; auch Sulfate und Sulfite sollen wirksam sein. Der in den Ausgangsstoffen enthaltene gebundene Schwefel soll hierbei nicht als Katalysator wirken. Als geeignete Stickstoffverbindungen werden Ammoniak, Ammonsulfid, Nitride, wie Silicium- oder Titannitrid, bezeichnet, wobei auch wieder indifferente Stoffe oder andere Katalysatoren, wie z. B. Eisen oder Kobalt, zugegen sein können. Außer diesen Hauptgruppen von Hydrierungskatalysatoren können nun noch andere Stoffe als Katalysatoren in Betracht kommen, die zum Teil nur graduelle Unterschiede in ihrer Wirksamkeit aufweisen: metallisches Blei oder Zinn auf Magnesia oder Magnesit; Elemente der 4.—8. Gruppe des periodischen Systems oder ihre Verbindungen zusammen mit Kupfer oder Gold oder deren Verbindungen; Katalysatoren, die Carbide oder aktive Kohle oder Metalloide, wie Bor, Arsen, Phosphor, Selen, Tellur, Silicium, oder Halogene oder ihre Verbindungen enthalten, vorzugsweise in Gegenwart von Elementen der 2.—8. Gruppe des periodischen Systems. Es liegt also eine Fülle von Katalysatorvorschlägen vor (s. z. B. das umfangreiche *Austral. P.* 1217/26 [KRAUCH und PIER]), die fast die ganze anorganische Chemie berücksichtigen. Welche Anforderungen an die verwendeten Katalysatoren und sonstigen Arbeitsbedingungen gestellt werden, zeigen die in den Patentschriften oft wiederkehrenden Hinweise auf die „Giftfestigkeit" gewisser Katalysatoren (insbesondere ihre Beständigkeit gegen Schwefelwasserstoff und andere Schwefelverbindungen), ferner die Kennzeichnung gewisser Katalysatoren durch die spezifische Eigenschaft, schädliche Kondensationen bzw. Koksabscheidungen bei der Hydrierung oder die Bildung zu großer Mengen unerwünschter gasförmiger Kohlenwasserstoffe zu verhindern.

Interessant sind Vorschläge, die Wirksamkeit der Hydrierungskatalysatoren dadurch zu steigern, daß man sie bei erhöhter Temperatur mit nicht reduzierend wirkenden Gasen, wie Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Stickoxyden, behandelt (vgl. *E. P.* 311 251 [1927]). Die Katalysatoren sollen dadurch in andere, röntgenspektroskopisch unterscheidbare Modifikationen übergeführt werden, die länger und auch schon bei niedrigeren Temperaturen wirksam sind als die ursprünglichen Formen. Auch durch Bestrahlung der Katalysatoren mit Strahlen hoher Frequenz (wie Röntgenstrahlen) sollen ähnliche günstige Ergebnisse erzielt werden (vgl. *E. P.* 315 900 [1928]; *F. P.* 666 364 [1928]). Siehe auch HUGH. S. TAYLOR, Die Rolle

[1] In England beschäftigt sich die IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD. mit der Kohleverflüssigung. In der Tschechoslowakei plant der *Verein* die Inbetriebsetzung einer Anlage; sein Verfahren soll angeblich die Hydrierung von Braunkohlenteer zum Gegenstand haben, der sich ohne Katalysatoren hydrieren lassen soll.

des Katalysators bei der Behandlung von Kohle (Internat. Conf. bitum. Coal **1928**, I, 190; *Chem. Ztrlbl.* **1929**, II, 1245) und J. IVON GRAHAM, Die Hydrierung der Kohle (*Chem. Age* **20**, 25; *Chem. Ztrlbl.* **1929**, II, 113).

Bei Benutzung sog. schwefelfester Katalysatoren soll die Gegenwart von Schwefelwasserstoff keinen nachteiligen Einfluß mehr auf die Katalysatoren ausüben. Wohl aber sind Schädigungen der Innenwände der Apparatur durch den aus dem Ausgangsmaterial stammenden Schwefel bzw. durch daraus unter den Reaktionsbedingungen entstehende Schwefelverbindungen sehr störend. Man versucht diesem Übelstand einerseits durch Entschwefelung der Gase zu begegnen, wofür verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden sind (Überleiten mit Sauerstoff bei 150—200° über aktive Kohle oder andere Adsorbenzien, Entfernung mit Wasser, Sodalösung u. s. w. bzw. Umsetzung mit Wasserdampf, Verwendung von Katalysatoren, wie Schwermetallen in Verbindung mit Alkali-, Erdalkali- oder anderen Metallen u. s. w.), oder man schützt die Teile der Apparatur, die mit den heißen Gasen u. s. w. in Berührung kommen, durch Überziehen mit Chrom, Aluminium oder Legierungen, die diese Metalle enthalten, wenn man es nicht vorzieht, diese Apparateteile ganz aus korrosionsbeständigen Spezialstählen, wie Chromnickelstählen od. dgl., zu fertigen (vgl. z. B. *F. P.* 659582 [1928]). Der eben genannte Schwefelangriff kann noch durch die gleichzeitige Einwirkung des heißen, unter Druck stehenden Wasserstoffs verstärkt werden, was sich bei den heißen drucktragenden Wänden besonders stark auswirkt. Da außerdem bei großer Temperaturempfindlichkeit der Stoffe die Reaktion mit nur geringer positiver Wärmetönung verläuft, wodurch eine verhältnismäßig große Energiezufuhr notwendig wird, gehören Heizungs- und Materialfragen mit zu den schwierigsten Problemen, die bei der technischen Durchführung der katalytischen Druckhydrierung zu lösen waren.

Als Ausgangsstoffe kommen nach den Patentschriften in Frage: Steinkohle, Braunkohle, Torf, Holz, Destillations- und Extraktionsprodukte von festem kohlenstoffhaltigem Material, wie Teere, Teeröle, ihre Bestandteile, Rückstände und Umwandlungsprodukte, Erdöl und Erdölprodukte sowie Bitumina aller Art (z. B. Schieferöl, Ozokerit, Mineralpech bzw. Asphalt), vor allem auch Destillations-, Crack- und Hydrierungsprodukte derartiger Rohstoffe. Die festen Ausgangstoffe können als Paste, wie beim BERGIUS-Verfahren, oder als Staub, im Wasserstoff verteilt, oder auch z. B. derart angewandt werden, daß durch Zugabe verhältnismäßig wasserhaltiger Brennstoffe, wie Braunkohle oder Torf zu Steinkohle u. s. w., Mischungen von geeigneter Konsistenz entstehen (*I. G.*, *E. P.* 256964 [1925]). Durch Vorbehandlung der festen Ausgangsstoffe mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, ev. auch mit Gasen, die Stickstoff, Kohlensäure oder Kohlenoxyd enthalten, bei etwa 250—300° unter Druck soll eine verhältnismäßig hohe Ausbeute an flüssigen Hydrierungsprodukten erzielt werden, während die Ausbeute an schwer kondensierbaren gasförmigen Produkten zurückgeht (*I. G.*, *E. P.* 282691 [1926]). Eine zur Einführung der Kohle u. s. w. in die Hochdruckgefäße geeignete Vorrichtung wird im *F. P.* 637386 [1927] der *I. G.* beschrieben. In welchem Umfange z. Z. feste Brennstoffe technisch hydriert werden, ist nicht bekannt. Im Leuna-Werk dürften neben Braunkohle hauptsächlich Braunkohlenteer, Tieftemperaturteere und Erdölrückstände verarbeitet werden, wobei der Wasserstoff ebenfalls aus Braunkohle durch Vergasung in WINKLER-Generatoren gewonnen werden soll.

An Stelle von Wasserstoff sollen bei der Kohlehydrierung, nach *I. G.*-Patentschriften, auch andere Gase verwendbar sein, die Wasserstoff enthalten oder bei der Reaktion liefern; z. B. Gemische von Wasserstoff und Stickstoff oder Wassergas oder Gemische von Wasserstoff mit Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Wasserdampf oder Kohlenwasserstoffen wie Methan. Man arbeitet kontinuierlich mit strömenden Gasen, wobei der Wasserstoff möglichst im Überschuß gehalten und zweckmäßig im Kreislauf geführt wird. Der Druck soll mindestens 50 *Atm.* betragen; praktisch dürfte wohl bei etwa 200 *Atm.* und bei Temperaturen von 400—500° gearbeitet werden.

In Patentschriften ist unter anderm eine Hydrierung in verschiedenen Stufen vorgesehen, bei der zunächst die Teere oder die schweren Erdölprodukte

in Flüssigkeiten mit einem geringen Gehalt an tiefsiedenden Fraktionen umgewandelt werden, worauf dann in einer zweiten Phase des Prozesses die Überführung dieser Produkte in die eigentlichen Endprodukte vorgenommen wird. Als eine der schwierigsten Teilaufgaben der Kohlehydrierung erwies sich die technische Durchführung der Trennung der hochsiedenden Öle von der in dem Ausgangsmaterial enthaltenen Asche und den nicht „verflüssigten" Kohleteilchen. Auch die bei manchen Produkten auftretende „Verstopfung" der Katalysatoren durch asphaltartige Stoffe bereitete im Betrieb große Schwierigkeiten; sie soll sich durch einen Wechsel in den Ausgangsmaterialien beheben lassen, z. B. derart, daß man nach der Verarbeitung eines Rohöls — beim Nachlassen der Wirksamkeit der Katalysatoren — ein oberhalb 200° siedendes Hydrierungsprodukt desselben Ausgangsmaterials durch die Apparatur schickt. Bei der Aufarbeitung können die Öle von festen Rückständen durch kontinuierliche Extraktion mit Lösungsmitteln abgetrennt werden (*E. P.* 312657 [1926]), unter anderm mit flüssigem Schwefeldioxyd (*D. R. P.* 486309 [1927]). Ferner können die flüssigen Produkte noch mit gewissen dehydrierenden Katalysatoren durch Erhitzen weiter verarbeitet werden. Die nach der Kondensation der flüssigen Produkte erhaltenen gasförmigen Kohlenwasserstoffe lassen sich durch Auswaschen mit Benzinen oder tiefsiedenden Kohlenwasserstoffen unter Druck extrahieren (vgl. z. B. *F. P.* 634821 [1927]).

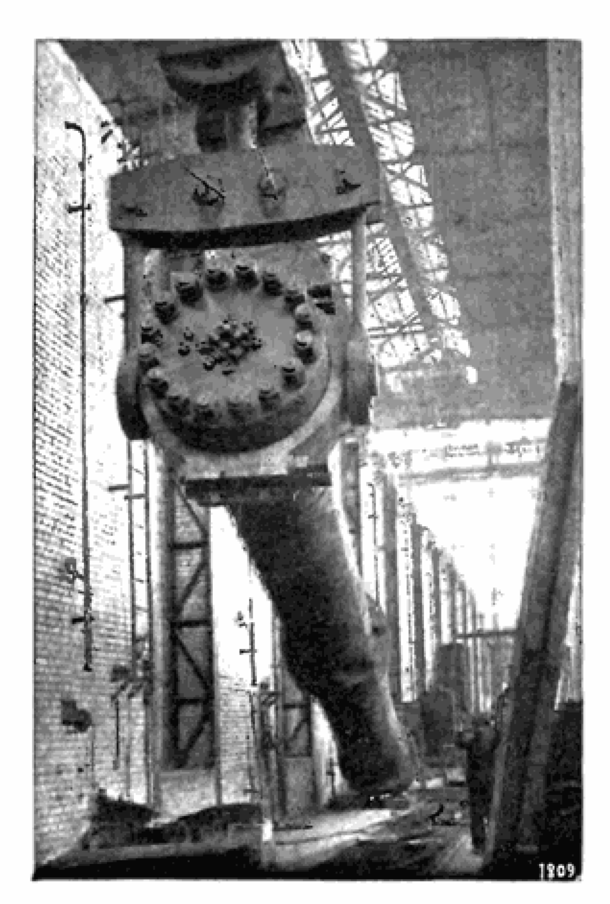


Abb. 229. Hochdruckofen der *I. G.*

Nach Angaben von W. Wilke (Brennstoff- und Wärmewirtschaft **11**, 427—435 [1929]) lassen sich bei der technischen Durchführung des Verfahrens 4 Arbeitsabschnitte unterscheiden: die Aufbereitung, die Kohleverflüssigung, die Benzingewinnung und die Nachbehandlung des durch die Hydrierung gewonnenen Benzins.

Das Hydriergas wird im Leunawerk durch katalytische Umsetzung von Wassergas mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlensäure und durch Entfernen der Kohlensäure durch Waschen mit Wasser bei 30 *Atm.* gewonnen. Nach der Kohlensäurewaschung wird das Gas auf 200 *Atm.* komprimiert. Die auf Nußgröße zerkleinerte Braunkohle wird zusammen mit Schweröl in einer Mühle zu einem Brei angerieben, der Kohlebrei nochmals mit Schweröl verrührt und ebenfalls auf 200 *Atm.* gebracht, worauf er mit dem Wasserstoff nach Vorwärmung in Regeneratoren und Vorheizern im Hochdruckofen („Kohleofen") zur Reaktion gebracht wird. Die Hochdrucköfen sind Stahlzylinder von etwa 18 *m* Höhe (vgl. Abb. 229). Die im Kohleofen in der Hauptsache entstehenden schweren Kohlenwasserstoffe gehen zusammen mit dem nicht verbrauchten Wasserstoff in die Regeneratoren zur Abkühlung und dann in den anschließenden Kühler zur Kondensation. In einem Abscheider, dem „Kohleabstreifer", werden darauf die flüssigen Kohlenwasserstoffe von etwa vorhandenen gasförmigen Kohlenwasserstoffen und vom Wasserstoff getrennt. Das Gas geht in die Gasreinigung, wo es mittels Waschöls von Kohlenwasserstoffen und besonders vom Schwefelwasserstoff befreit wird; das Waschöl wird in den Hochdruckwascher gepumpt und von dort in den Waschölbehälter zurück entspannt, während das gewaschene Gas wieder auf den ursprünglichen Druck gebracht (von 190 bis etwa 210 *Atm.*) und mit Frischgas vereinigt in den Kreislauf zurückgeführt wird. Die „Abstreiferprodukte" werden

durch Destillation in Schweröle, Mittelole und Benzine zerlegt. Das Schweröl geht zur Kohleanreibung und das Benzin zur Raffination, während das Mittelöl der zweiten Hydrierungsphase, dem „Benzinofenkreislauf“, zugeführt wird. In dieser zweiten Phase der Hydrierung wird im wesentlichen aus Mittelöl Benzin hergestellt; das Mittelöl entstammt den Destillationen der Kohle- und Benzinofenprodukte und wird mit Wasserstoff bei 200 *Atm.* unter Mitwirkung von Katalysatoren zusammengebracht. Die Reaktionsprodukte gehen aus dem Benzinofen durch Regeneratoren und Kühler zum „Benzinabstreifer“, aus dem die flüssigen Anteile zur Destillation, die gasförmigen zur Gasreinigung gelangen. In der Destillation findet die Zerlegung der Flüssigkeit in Mittelöl und Benzin statt; ersteres geht zusammen mit dem Mittelöl aus der „Kohleabstreifer“-Destillation zurück zum Benzinofen; letzteres wird raffiniert, d. h in der Hauptsache von sauren, alkalischen und färbenden Bestandteilen befreit. Die Trennung des im Kohleofen erzeugten Schweröles von der unverbrauchten Kohle bzw. den zurückbleibenden Aschenbestandteilen der Kohle erfolgt durch Filtration und Schwelung des Filterrückstandes.

Nach KRAUCH (*Petroleum* 25, 699 [1929]) gelingt es, mit gewissen Katalysatoren Teer mit nur 10% Gasverlust (bezogen auf vorhandenen Kohlenstoff) in ein wasserhelles Produkt zu überführen, das lediglich aus Benzinkohlenwasserstoffen besteht und keine Phenole mehr enthält. In den Endprodukten ist Schwefel nur in geringen Mengen vorhanden. Ein Schwefelgehalt von z. B. 5% (bezogen auf 100 *Gew.-Tl.* Kohlenstoff) in Braunkohle ist in dem daraus hergestellten Benzin auf 0,1% und darunter gesunken. Durch Variierung der Reaktionsbedingungen, insbesondere durch geeignete Wahl der Katalysatoren soll es möglich sein, die Kohlehydrierung so zu lenken, daß die verschiedenartigsten Marktprodukte — Benzin, Kerosin, Gasöl, Schmieröl u. s. w. — je nach der Marktlage in wechselnden Mengen hergestellt werden können. —

Für die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit der Hydrierung ist der Wasserstoffverbrauch ein wesentlicher Faktor. In diesem Zusammenhange sind Untersuchungen von FRANZ FISCHER und FREY (*Brennstoff-Chemie* 6, 59 [1925]) und von I. v. MAKRAY (*Brennstoff-Chemie* 11, 61 [1930]) von Interesse, die sich auf die Verteilung des eingeführten Wasserstoffs in den Hydrierungsprodukten beziehen.

Bei aller Anerkennung der bewundernswerten Leistung, welche die durch das Hydrierungsverfahren der *I. G.* gebrachte technische Lösung des Problems der Kohleverflüssigung darstellt, gehen die Ansichten über die wirtschaftlichen Aussichten dieses Verfahrens noch auseinander. Nach Mitteilungen in der Neuen Badischen Landes-Zeitung Nr. 54 vom 30. Januar 1930 konnte man zu dieser Zeit mit einer Jahresproduktion von 100000 *t* Benzin in Leuna rechnen, die einen Marktwert von etwa 24 Million. M. hatten. Außer Benzin lassen sich je nach der Marktlage Schmieröle, Dieselöle, Paraffin u. s. w. erhalten, wodurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gesteigert wird.

Ungleich größere Bedeutung hat das Hydrierungsverfahren auf dem Gebiete der Erdölverarbeitung. Hier ist es als eine wertvolle Ergänzung der Crackverfahren anzusehen, indem es gestattet, die schwer verkäuflichen Heizöle bzw. Schweröle fast restlos in Benzine überzuführen. Die STANDARD I. G. COMPANY (gemeinsame Gründung der *I. G.* und der STANDARD OIL) setzt 1930 3 Fabriken in Betrieb, in denen jährlich zusammen etwa 600000 *t* Benzin aus Erdöl nach dem Verfahren der *I. G.* hergestellt werden sollen.

Patentliteratur s. Tabellen S. 656—690.

Literatur. HEINRICH BRÜCKMANN, Die Erdöl- und Kohleverwertung Aktiengesellschaft (Evag). Berlin 1929. — CARLETON ELLIS, Hydrogenation. New York 1930. — FRANZ FISCHER, Die Umwandlung der Kohle in Öle. Berlin 1924. — WALTER FRIEDMANN, Die Verflüssigung der Kohle nach Fr. BERGIUS. Berlin 1928. — HERMANN GROSSMANN, Moderne Methoden der Kohleverwertung. Ferngas und Kohleverflüssigung. Berlin 1928. — MAILHE, Les Combustibles liquides artificiels. Paris 1929. — MAX NAPHTALI, Leichte Kohlenwasserstofföle. Berlin 1928. — Proceedings of the Second International Conference on Bituminous Coal. Nov. 19.—24. 1928. Vol. 1—2. Pittsburg. — ERWIN SEDLACZEK, Die Automobiltreibmittel des In- und Auslandes. Berlin 1927. — Derselbe, Die Crackverfahren unter Anwendung von Druck (Druckwärmespaltung). Berlin 1929. — Studi e Ricerche sui Combustibili. Vol. I (1922—1926). Rom 1927. — H. WÖLBLING, Die Hydrierung mit besonderer Berücksichtigung der Brennstoffe und ihrer Destillationsprodukte. Halle 1926. — Siehe auch die Literaturangaben in der Abhandlung von M. R. CHAUX, Combustibles liquides à partir de la houille, *Bull. Soc. chim. France* 43, 385 [1928] sowie die zusammenfassenden Berichte von NAPHTALI, *Gas- und Wasserfach* 72, 1178 [1930], SANDER, Fortschrittsberichte der *Chem.-Ztg.* Nr. 2 vom 4. Juni 1930, S. 41 ff.

I. „Indirekte Kohleverflüssigung“:

Gewinnung von Kohlenwasserstoffen (Benzin, Benzol, Ölen u. s. w.) aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff, einfachen Kohlenwasserstoffen, wie Methan u. s. w. (Vgl. auch Patentzusammenstellung beim Beitrag Methanol.)

Abkürzungen: A = Ausgangsmaterial, D = Druck(e), K = Katalysator(en), KW-st = Kohlenwasserstoffe, T = Temperatur(en).

BASF bzw *I G.*	*D. R. P.* 293 787 [1913]	A: Oxyde des *C* und H_2 (oder CH_4 u. s. w.); D: z. B. 100–120 *Atm.*; T: z. B. 300–420°; K: „verschiedenartigste“ Elemente, deren Oxyde oder Verbindungen. Es entstehen außer KW-st *O*-haltige Derivate, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Sauren u. s. w.
„	*D. R. P.* 295 202 [1914]	Wie oben; K: Kontaktmassen von hoher Wärmeleitfahigkeit, z. B. mit Alkali, *ZnO*, *CaO* od. dgl. aktiviertes *Ni*-Drahtnetz
„	*D. R. P.* 295 203 [1914]	Wie oben; K: *C*-haltige Metalle, z. B. Carbide der *Fe*-Gruppe, *C*-reicher Stahl, Gußeisen u. s. w. als Spane, Schnitzel u. s. w.
„	*E. P.* 271 452 [1926]; *A. P.* 1 698 602 [1929] (dtsch. Prior. 22. Mai 1926)	A: *C*-Oxyde und weniger H_2, als zur Bildung von CH_4 erforderlich; K: Aus Carbonylen hergestellte Metalle, z. B. *Fe*, *Co*, *Mo*
„	*E. P* 227 147 [1923]	K: Mindestens 2 nicht reduzierbare Oxyde von Metallen, die verschiedenen Gruppen des periodischen Systems angehören, wobei das basischere Oxyd überwiegt. Ausschluß fluchtiger *Fe*- und *Ni*-Verbindungen
„	*D. R. P.* 441 433 [1923]	A: $CO + H_2$; D: z. B. 200 *Atm.*; T: z. B. 400 bis 420°; K: außer Oxyden des *Zn* oder *Cd* noch schwer reduzierbare O_2-Verbindungen von mindestens 2 den hoheren Gruppen des periodischen Systems angehörenden Metallen
„	*E. P.* 229 714 [1923]; *F. P.* 571 354 [1923]	Herstellung von Methanol und anderen *O*-haltigen Verbindungen: H_2-*Vol.* überwiegt gegenuber *CO*; D: > 50 *Atm.*; T: 300–600°; K: nicht reduzierbare Metalloxyde oder Verbindungen derselben, aber kein *Fe*, *Ni*, *Co*
„	*E. P.* 218 622 [1924]	Als Motorenbrennstoff sollen die *O*-haltigen Stoffe (nach *E. P.* 229 714 erhalten), nicht das synthetische Methanol, verwendet werden; ferner deren Fraktionen oder Mischungen dieser Produkte mit Methanol. – Vgl. auch *F. P.* 468 427 [1914] und 580 949 [1924]
„	*E. P.* 237 030 [1924]	*O*-haltige Verbindungen (bzw. Methanol) aus Oxyden des *C* und H_2 bei erhöhtem D und erhohter T; K, die 2 oder mehr Metalle, deren Oxyde reduzierbar sind, enthalten, mit Ausnahme von *Fe*, *Ni*, *Co*; ev. im Gemisch mit Metallen der 4.—7. Gruppe des periodischen Systems oder mit Bor
„	*E. P.* 238 319 [1924]	Durch die Mäßigung der Strömungsgeschwindigkeit der Gase werden vorwiegend höhere Alkohole gebildet. – Vgl. *F. P.* 581 816 [1924].
„	*E. P.* 240 955 [1925]	Reinigung der Gasgemische von fluchtigen *Fe*-Verbindungen und Ausschluß von *Fe* bei der Reaktion (*Cu*- oder *Al*-Überzüge)
„	*E. P.* 244 830 [1924]	Kondensation der nach *E. P.* 227 147, 229 714, 237 030, 238 319 erhaltenen öligen Flüssigkeiten und *O*-haltigen Verbindungen, insbesondere der höheren Alkohole
„	*E. P.* 231 285 [1924]	Heiße Apparateteile aus Metallen, die keine Carbonylverbindungen bilden können, z. B. *Cu*, *Ag*, *Al* oder ihre Legierungen, oder Spezialstahle, die *Cr*, *Mn*, *W*, *Mo* oder *V* enthalten; weniger der Hitze ausgesetzte Teile aus *Zn*, *Sn*, *Pb* oder Legierungen daraus oder nicht metallischen Stoffen.

BASF bzw. *I. G.*	*E. P.* 247 217 [1925]	Apparaturteile, die nur Temperaturen bis 150° ausgesetzt sind, können aus *Fe* bestehen, wenn *CO* in trockenem Zustande verwendet wird
"	*E. P.* 255 127 [1925]; *F. P.* 594 199 [1925] (dtsch. Prior. vom 29. Febr. 1924, 15. Mai 1924, 28. August 1924)	Gasförmige Olefine, ev. zusammen mit $CO+H_2$, werden z. B. bei 50–100 *Atm.* und 300–400° über schwer reduzierbare Metalloxyde (z. B. über *ZnO*) in Abwesenheit von Metallen geleitet
"	*E. P.* 261 393 [1925] (dtsch. Prior. 12. November 1925)	A: Gasförmige Olefine $+H_2$; in 1. Phase (D: z. B. 40 *Atm.*; T: z. B. 300–500°) Polymerisation zu flüssigen KW-st (mit oder ohne Anwendung von K); in 2. Phase (D: gewöhnlich oder erhöht, T: > 500°) katalytische Hydrierung der Polymerisationsprodukte (dehydrierende K)
"	*E. P.* 269 521 [1926]; *F. P.* 632 011 [1927] (dtsch. Prior. 14. April 1926)	A: $CO+H_2$; D: nicht über 50 *Atm.*; T: z. B. 270°; K: Metallsulfide
"	*E. P.* 291 137 [1927]; *F. P.* 626 117 [1927]	A: Gasförmige Olefine, ev. zusammen mit CH_4+H_2; D: gewöhnlich oder erhöht; T: z. B. 200–700°; K: *Au, Ag, Cu* mit zusammenhängender Oberfläche; Alkalien; Säuren des *P, B* oder *Sb* mit Zusätzen oder deren Anhydride
"	*E. P.* 297 179 [1927]	A: $CO+H_2$; in einer 1. Phase werden Olefine und CH_4-Homologe gebildet (D: erhöht, T: 300°; K: *Fe* enthaltende Kontakte, ev. mit Edelmetallen, oder schwer reduzierbare Metalloxyde; in einer 2. Phase werden diese in Benzol und Homologe umgewandelt (D: gewöhnlich oder erhöht, T: 600–800°)
"	*E. P.* 316 422 [1928]	A: Gemische von Olefinen und Acetylen; T: z. B. 600°; K: Elemente der 4. Gruppe des periodischen Systems (z. B. *Sn, Si, Pb,* Graphit) oder *Zn* oder *Al* oder Legierungen derselben, ev. auch zusammen mit $AlCl_3$ oder wasserfreien Chloriden von Schwermetalien
"	*E. P.* 322 284 [1928]	A: $CO+H_2$; K: Außer Metallen der 8. Gruppe des periodischen Systems und Alkaliverbindungen noch Zusatz geringer Mengen freien oder gebundenen *S* (oder *Se* oder *Te*). Endprodukt: flüssige ungesättigte KW-st
COMPAGNIE DE BÉTHUNE	*F. P* 613 541 [1925]	Destillationsgase oder Gemische von H_2, CH_4 und *CO* werden nacheinander der Einwirkung von 2 verschiedenartigen Katalysatoren unterworfen (D. erhöht, T: 100–600°): 1. K: Metalloxyde, 2. K: Polymerisations- bzw. Kondensationskatalysatoren (z. B. Aktivkohle)
"	*F. P.* 613 542 [1926]; *F. P.* 615 972 [1925]	A: CH_4 ev. mit O_2 u. s. w.; D: erhöht; T: 200–600°; K: ein oder mehrere Metalloxyde oder Metalle
FRANZ FISCHER und TROPSCH	*D. R. P.* 411 216 [1922]	A: $CO+H_2$; D: erhöht; T: erhöht (z. B. 420°); K: Verbindungen des *Rb* oder *Cs* auf *Fe*
"	*E. P.* 255 818 [1925] (dtsch. Prior. 21. Juli 1925); *F. P.* 613 200 [1926] (dtsch. Prior. 21. Juli und 6. Okt. 1925)	A: $CO+H_2$; D: gewöhnlich oder erniedrigt oder schwach erhöht; T: niedriger als T, bei der CH_4 gebildet wird (z. B. 220°); K: z. B. Metalle außer *Ni*, ferner $ZnO+Fe$, $Cu+Fe$ u. s. w. Man senkt vorzugsweise T so weit, bis die neben den leichtsiedenden noch entstehenden höher siedenden Produkte nicht mehr gelb, sondern farblos auftreten; in diesem Fall auch Arbeiten bei bis 10 *Atm.* erhöhtem D
GENERAL CARBONALPHA CO.	*E. P.* 278 745 [1926]; *F. P.* 641 520 [1927]	*CO* u. s. w. wird auf 300–500° erhitzt, wobei sich Kohle abscheidet, über die dann das resultierende Gas mit H_2 bei gewöhnlichem oder schwach erhöhtem D und bei T über 150–600° geleitet wird
GESSMANN und SHALDERS	*E. P.* 299 820 [1927]	A: Ungesättigte KW-st $+CO+H_2$; D gewöhnlich; nach Anheizen des K auf 70–80° keine weitere Wärmezufuhr; K: Metalle (z. B. *Cu*, gemischt mit *W*, und Alkali auf Bimsstein), die von Zeit zu Zeit mit chemisch aktiven Strahlen bestrahlt werden

Nash	*E. P.* 291 867 [1927]	A: Olefine (aus $CO+H_2$): D: gewöhnlich; T. z. B. 280–300°; K: reduzierte Oxyde des *Co, Cu* oder *Mn*
Patart	*F. P.* 540 543 [1921]	A: CH_4 oder andere KW-st, *CO*, H_2 und O_2 enthaltende Gasgemische (z. B. natürliche KW-st, Gas von der Steinkohlen- oder Holzdestillation, Crackgase, Generatorgas, Wassergas, synthetische KW-st, Restgase von der NH_3-Synthese u. s. w.); katalytische oder elektrische Behandlung dieser A bei erhöhtem D (5–300 *Atm.*) und erhöhter T (300–600°); kontinuierliches Kreislaufverfahren; Temperaturregelung mittels erhitzter Gase; K: Metalldrahtnetze, poröse Stoffe, fein verteilte Metalle (*Ni, Ag, Cu, Fe*) und andere als Hydrierungs- oder Oxydationskatalysatoren bekannte Metalle oder deren Oxyde oder Salze
"	*F. P.* 594 121 [1925]; *E. P.* 247 932 [1925]	A: Gemisch von Leuchtgas und Wassergas; D: z. B. 150–250 *Atm.*, T: z. B. 300°; K: z. B. $ZnO+Cr_2O_3$. – Druckkatalyse und Kondensation der Produkte erfolgen mehrmals hintereinander, bis der Partialdruck des H_2 nur noch 25–30 *Atm.* im Gemisch mit der Hälfte *CO* beträgt
"	*F. P.* 598 966 [1925]	Apparatur
"	*E. P.* 247 176 [1925]	Herstellung von Mischungen von *CO* und H_2 für die Druckhydrierung durch unvollständige Verbrennung von CH_4
"	*E. P.* 247 177 [1925]	Alkohole von höherem *Mol.-Gew.* als $CH_3\cdot OH$ durch wiederholte katalytische Behandlung der vom $CH_3\cdot OH$ u. s. w. befreiten Verbindungen; D: 100–500 *Atm.*; K: z. B. *ZnO* mit K_2O, *CuO* oder *Cu*.
"	*E. P.* 247 178 [1925]	A: $CO+H_2$, mit Zusatz von ungesättigten KW-st, C_6H_6 u. s. w.; D: erhöht; T: erhöht; K: durch Reduktion von basischem *Zn*-Chromat bei 300° erhalten
"	*F. P.* 599 581 [1925]	Herstellung und Regenerierung von Katalysatoren (*Zn*-Chromate, -Wolframate, -Vanadate, -Manganate u. s. w.)
Prud'homme bzw. Société internation. des Procédés Prud'homme(-Houdry)	*F. P.* 554 529 [1922]	Aus $CO+H_2$ über *Ni* als Katalysator erhaltenes CH_4 wird entweder bei gewöhnlichem D polymerisiert (K: BF_3, kolloides *Pd*, Sb_2Cl_3, $AlCl_3$) oder mit *Ni*- oder *V*-Katalysatoren bei 300° dehydriert und in $C_2H_2+H_2$ übergeführt, ein Gemisch, das beim Überleiten über fein verteiltes *Ni, Co* oder *Fe* bei gewöhnlichem D und 290–300° petroleumähnliche Produkte ergibt
"	*F. P.* 577 669 [1923]	Industriegase (aus Destillation, Vergasung, Crackung u. s. w.), $CO+H_2$, Erdgas u. s. w., an CH_4 möglichst angereichert, werden durch elektrische Entladungen in Acetylen, Äthylen und H_2 übergeführt; mit Katalysatoren können daraus flüssige petroleumartige KW-st erhalten werden
"	*F. P.* 599 825 [1924]; *E. P.* 238 931 [1924]; *A. P.* 1 711 855 [1929]	A: Wassergas + C_2H_2-reiche Gase (Schwelgase, durch Auswaschen mit heißen Gasen erhalten und vom *S* befreit); wird bei gewöhnlichem D und erhöhter T, z. B. 180–250°, in 3 Stufen über hydrierende, dehydrierende und polymerisierende K geleitet; z. B. 1. bei 180–200° über mit *Ni* imprägnierten Bimsstein; 2. bei 200–230° über mit *Ni* und *V* getränkten Bimsstein (Bildung von C_2H_2); 3. bei 180° über *Ni, Co* oder *Fe* auf Bimsstein
"	*F. P.* 30 669 [1925] (Zus. zu 599 825)	Regenerierung der K durch Behandeln mit Dämpfen organischer Säuren; Anwendung auf alle durch *S* verunreinigten Metalle

PRUD'HOMME bzw. SOCIÉTÉ INTERNATION. DES PROCÉDÉS PRUD'HOMME(-HOUDRY)	*F. P.* 600 482 [1924]	Zur Teerbildung neigende Stoffe dürfen sich vor Eintritt in die Kontakträume nicht kondensieren
„	*F. P.* 601 163 [1924]	Verwendung von CO oder H_2 oder beider als Spülgas für die Gewinnung zu hydrierender KW-st aus Brennstoffen
„	*F. P.* 624 284 [1926]; *A. P.* 1 674 796 [1928]	Reinigung der Ausgangsstoffe von anorganisch und organisch gebundenem S mit NiO bzw. Oxyden des *Cu*, *Fe* u. s. w.
„	*F. P.* 625 288 [1926]; *A. P.* 1 711 856 [1929]	Zugabe geeigneter Mengen Hydriergas zum Ausgangsgas vor Eintritt in jeden Kontaktraum.
„	*F. P.* 633 112 [1926]	Hydriergas wird durch vorheriges Überleiten über *Ni*, *V* oder andere Metalle oder deren Oxyde „aktiviert", weiterhin wird ohne Katalysatoren hydriert
RAMAGE bzw. BOSTAPH ENGINEERING CO.	*A. P.* 1 678 078 [1928]	Leichte Paraffin-KW-st, Erdgas u. s. w. werden bei gewöhnlichem D und bei T nicht wesentlich über 550° in Ggw. von reduzierbaren Metalloxyden, z. B. Fe_2O_3, in ein Gemisch von Olefinen übergeführt, das dann polymerisiert wird (vgl. auch *A. P.* 1 224 787 und 1 527 079)
RAMAGE bzw. GYRO PROCESS CORP.	*A. P.* 1 687 890 [1928]	A: Tiefsiedende Paraffin-KW-st, gemischt mit Wasserdampf (100:10 *Gew.-Tl*); D: gewöhnlich; T: mindestens 600°; K: FeO
SOCIÉTÉ D'ÉTUDES ET D'EXPLOITATIONS DES MATIÈRES ORGANIQUES	*E. P.* 282 690 [1926]	A: Erdgas oder Wassergas oder Koksofengas, gemischt mit O_2 oder Luft; gewöhnlicher D und erhöhte T (> 200°); in Ggw. von *Pt*, Oxyden des *Fe*, *Cu*, *Ni*, *Cr*, *V*, *Ag*, *Co*, *Pd*, *Ce* werden zunächst hauptsächlich ungesättigte KW-st vom Typus C_2H_2 gebildet, in Ggw. von *Ni* entstehen in 2. Phase daraus flüssige KW-st
SOCIÉTÉ NATIONALE DE RECHERCHES SUR LE TRAITEMENT DES COMBUSTIBLES bzw. E. AUDIBERT	*F. P.* 639 441 [1927]	Aus CO und Wasserdampf erhält man bei erhöhtem D (z. B. 100 *Atm.*) und erhöhter T (z. B. 400°) mit *Fe*- und *Cu*-Oxyd + Alkali neben CO, CO_2 und H_2 ein *O*-haltiges Produkt; flüssige Produkte werden in größerer Ausbeute unter sonst gleichen Bedingungen bei Zusatz von H_2 erhalten
SYNTHETIC AMMONIA AND NITRATES LTD. bzw. HUMPHRY	*E. P.* 282 573 [1927]	Herstellung von Ausgangsgasgemischen für die katalytische Hydrierung: $CO + H_2$ werden bei 200–300° über fein verteiltes *Fe* oder andere Metalle geleitet

II. „Direkte Kohleverflüssigung":

Benzin bzw. Öle aus festen Brennstoffen, Teeren, Mineralölen u. s. w.

1. Bergin-Verfahren.

Firmenabkürzungen: D. BERG. = DEUTSCHE BERGIN AKT. GES; E. V. A. G. = ERDÖL- UND KOHLE-VERWERTUNGS-A. G.; INT. BERG. = INTERNATIONALE BERGIN COMPAGNIE VOOR OLIE EN KOLENCHEMIE; S. I. C. L. = SOCIÉTÉ INTERNATIONALE DES COMBUSTIBLES LIQUIDES.

BERGIUS und BILLWILLER	*D. R. P.* 301 231 [1913]; *Ö. P.* 74 105 [1916]	A: Steinkohle u. dgl. + H_2; D: z. B. 200 *Atm.*; T: 300–400°; keine K. Ggw. eines die entstehenden Verbindungen lösenden Mittels, z. B. Benzin
BERGIUS	*D. R. P.* 303 272 [1914]	Wie oben; Zusatz hochsiedender Mineralöle oder Teere u. s. w., auch der durch das Verfahren gewonnenen hochsiedenden flüssigen Produkte. – Vgl. auch *A. P.* 1 342 790 [1920]
BERGIUS und BILLWILLER	*D. R. P.* 303 893 [1914]	A: Destillationsprodukte der Steinkohle, z. B. Teer oder Pech, + H_2
BERGIUS	*D. R. P.* 303 901 [1914]	A: Kohle und Kohlenwasserstoffe. Zwecks Temperaturregelung wird das hochkomprimierte Hydrierungsgas im Kreislauf durch das Druckgefäß hindurchgeführt und außerhalb desselben, z. B. in einem Bleibade, beheizt. – Vgl. auch *A. P.* 1 391 664 [1921]

Bergius	*D. R. P.* 307 671 [1915]	A: Steinkohle u. s. w., aufgeschwemmt in einer durch Hydrierung gewonnenen, selbst noch hydrierungsfähigen flüssigen Verbindung. – Vgl. *A. P.* 1 391 664 [1921], *F. P.* 533 036 [1921], *E. P.* 192 850 [1921].
„	*D. R. P.* 299 783 [1916]	A: Kohle von nicht mehr als 85% *C*-Gehalt (bezogen auf trockene, aschefreie Substanz) + H_2
Bergius und A. G. für Petroleum-Industrie Bergius	*D. R. P.* 304 348 [1913]; *A. P.* 1 344 671 [1920]	A: Erdöl bzw. Destillationsprodukte u. s. w. des Erdöls + H_2
S. I. C. L.	*F. P.* 618 520 [1926] (dtsch. Prior. 2. Dezember 1925)	A: Phenole; D: z. B. 90 *Atm.*; T: etwa 470°; K: Alkali- und Erdalkalisulfide, z. B. Na_2S
E. V. A. G. Int. Berg. Int. Berg. und Hofsäss	*D. R. P.* 469 228 [1921] *F. P.* 559 787 [1922] *E. P.* 213 661 [1923]; vgl. *I. G.*, *D. R. P.* 488 759 [1921]	A: Schwere Mineralöle, ihre Destillate u. s. w. oder Kohleaufschwemmungen darin; K (gleichzeitig Entschweflungsmittel): Alkalimetalle, ev. mit Holzkohle, gepulvertem Koks u. s. w. – Anwendung des Verfahrens auf die Herstellung von Hydronaphthalinen aus Naphthalin ohne vorherige Entschweflung, ev. in Ggw. von Metallen (z. B. *Fe*) oder Metallverbindungen (z. B. *MgO*)
Int. Berg. D. Berg.	*F. P.* 32 509 [1926] (Zus. zu 559 787) *D. R. P.* 483 634 [1927]	Verunreinigte Mineralöle u. s. w. werden vorher unter Druck mit H_2 unter Zusatz von Alkalien oder Erdalkalien erhitzt
S. I. C. L.	*F. P.* 639 241 [1927] (dtsch. Prior. 1. April 1927)	Verbesserung der Ausbeute durch Berginisieren von verschiedenartigen Kohlen im Gemisch
„	*F. P.* 653 134 [1928] (dtsch. Prior. 3. November 1927)	Vorbehandlung wasserhaltiger Rohstoffe durch Erhitzen unter Druck mit Zusatzöl
„	*F. P.* 639 240 [1927] (dtsch. Prior. 19. Februar 1927)	Zugabe von Naphthalin zum Rohprodukt oder zu den Rückständen der Berginisierung zwecks besserer Abscheidung der unlöslichen Bestandteile der letzteren
„	*F. P.* 618 490 [1926] (dtsch. Prior. 2. Dezember 1925); *F. P.* 33 112 [1927] (dtsch. Prior. 1. Oktober 1926) (Zus. zu 618 490)	Zusatz von hydrierten organischen Verbindungen wie Hydroanthracen als H_2-Überträgern; Zusatz von anorganischen Stoffen wie alkalisiertem Fe_2O_3; Wiedergewinnung der organischen Zusatzstoffe
S. I. C. L. „	*F. P.* 606 190 [1925] *F. P.* 33 111 [1927] (Zus. zu 606 190)	Einführen der Pasten in die Hochdruckapparatur mittels eines unter Druck stehenden Schraubenförderers. Vorrichtung zur Temperaturreglung dabei. – Vgl. auch *E. P.* 242 876 [1925]
S. I. C. L.	*F. P.* 618 674 [1926]	Erhöhung des H_2-Partialdruckes durch Zerlegen der Reaktionsmassen in Teilmassen und Zuführen von frischem H_2 zu jeder Teilmasse
Bergius Int. Berg.	*D. R. P.* 394 497 [1921] *E. P.* 216 882 [1923]	Gewinnung von Hydriergas durch Druckauswaschung der Restgase der Berginisierung mit bei Entspannung nicht flüchtigen Lösungsmitteln, die H_2 schlechter absorbieren als KW-st; Gewinnung von H_2 aus den KW-st durch Fraktionieren mittels Erhitzens auf T oberhalb 1000°
Bergius S. I. C. L.	*D. R. P.* 435 588 [1924] *F. P.* 604 903 [1925]	Gewinnung von Hydriergas aus Methan und H_2 enthaltenden Abgasen der Hydrierung durch Behandeln der Rohgase mit Wasserdampf bei verschiedenen T und Entfernen des gebildeten CO_2
„	*F. P.* 639 243 [1927] (dtsch. Prior. 21. April 1927)	Auswaschen der Restgase nach *D. R. P.* 394 497, mit der Änderung, daß die absorbierten und wieder in Freiheit gesetzten KW-st in Ggw. von Katalysatoren auf 500 – 1000° erhitzt werden, ev. nach Zusatz von Wassergas u. s. w.
S. I. C. L.	*F. P.* 630 327 [1927] (dtsch. Prior. 22. November 1926)	Kontinuierliche Herstellung von Wassergas und H_2 aus KW-st durch teilweise Verbrennung mit Luft oder CO_2 und Abscheidung des H_2O-Dampfes und des CO_2 aus dem Gas-Dampf-Gemisch

BERGIUS	*A. P.* 1 669 439 [1928]	Kombination von BERGIN-Verfahren mit Kohlendestillation
LOFFLER " E. V. A. G. BERGIUS u. LOFFLER "	*D. R. P.* 303 332 [1915] *D. R. P.* 306 356 [1915] *D. R. P.* 395 566 [1920] *E. P.* 192 849 [1921] *E. P.* 192 850 [1921]	Reglung der Arbeitstemperatur und Entlastung der Arbeitsräume erfolgt durch unter hohem D und erhöhter T stehende Flüssigkeiten oder Gase. Vorerhitzung von Hydriergas und Ausgangsmaterial durch Heizgase oder -flüssigkeiten
D. BERG.	*D. R. P.* 469 867 [1924]; *Can. P.* 258 201. Vgl. auch *E. P.* 242 876 [1925]	Die gasförmigen, flüssigen und festen Reaktionsprodukte werden gemeinsam durch ein Tauchrohr aus dem Hochdruckbehälter an einem zwischen seiner höchsten und tiefsten Stelle liegenden Punkt abgeführt
D. BERG.	*D. R. P.* 490 636 [1922]	2-Stufen-Reaktion: in der 1. Stufe T niedriger als in der 2. (1. Stufe Hydrierung, 2. Aufspaltung)
INT. BERG. " "	*Ö. P.* 114 455 [1929] *E. P.* 280 734 [1927] *Schw. P.* 132 624 [1926]	Kondensation der Reaktionsprodukte in mehreren Stufen unter nur teilweiser Entspannung; Auswaschen des Leichtbenzins noch unter D und Nutzbarmachung der noch unter D stehenden Restgase in einer Expansionsmaschine
E. V. A. G. und DEBO	*D. R. P.* 389 946 [1920]	Zähflüssigmachen der Rückstände durch Kühlung zwecks Reglung der Abflußgeschwindigkeit. — Vgl. auch *E. P.* 192 850 [1921]
INT. BERG. S. I. C. L.	*Ö. P.* 111 572 [1928] *F. P.* 618 647 [1926]	Fällung und Abtrennung der Asphaltstoffe aus den Endprodukten durch Versetzen mit kleinen Mengen aliphatischer Öle, z. B. Gasöl, bei erhöhter T
D. BERG. und HOFSÄSS S. I. C. L.	*D. R. P.* 482 412 [1927] *F. P.* 639 242 [1927]	Gewinnung von hochaktiver Kohle aus den Restkohlen der Berginisierung durch Behandeln mit Säuren, Auswaschen und Erhitzen
LOFFLER	*D. R. P.* 301 683 [1914]	Umkapselte Feuerungen in dem den Hochdruckbehälter aufnehmenden Gefahrenraum
S. I. C. L.	*F. P* 653 136 [1928] (dtsch. Prior. 7. November 1927)	Apparatur: Behälter und Leitungen mit *Cr-*, *Be-* oder *Al*-Überzug

2. Katalytische Druckhydrierungs- und ähnliche Verfahren der *I. G.* (Krauch, Pier u. a.).

(Drucke, soweit nicht anders vermerkt, mindestens 50 z. B. 100—200 *Atm.*; Temperaturen erhöht, z. B. 450—500°.)

a) Hauptverfahren (im wesentlichen durch die Katalysatoren gekennzeichnet).

E. P. 247 582 [1925] (dtsch. Prior. 14. Februar 1925)	A: feste, *C*-haltige Stoffe; K: *N*-Verbindungen, z. B. NH_3, Ammonsulfid, Nitride u. s. w.
E. P. 247 583 [1925]	A: feste, *C*-haltige Stoffe; K: *Mo* oder *Mo*-Verbindungen
E. P. 247 584 [1925] (dtsch Prior. 14. Februar 1925)	A: feste, *C*-haltige Stoffe; K: chemisch gebundener *S*, z. B. Sulfide, Sulfate, Sulfite
E. P. 247 585 [1925] (dtsch. Prior. 16. Februar 1925)	A: Destillations- und Extraktionsprodukte von Kohlen; Bestandteile und Umwandlungsprodukte von Teeren; K: chemisch gebundener *S*, z. B. Sulfide, Sulfate, Sulfite
E. P. 247 586 [1925] (dtsch. Prior. 16. Februar 1925)	A: Destillations- und Extraktionsprodukte von Kohlen; Bestandteile und Umwandlungsprodukte von Teeren; K: *Mo* oder *Mo*-Verbindungen
E. P. 247 587 [1925] (dtsch. Prior. 16. Februar 1925)	A: Destillations- und Extraktionsprodukte von Kohlen; Bestandteile und Umwandlungsprodukte von Teeren; K: *N*-Verbindungen, z. B. NH_3 u. s. w.
E. P. 249 493 [1925] (dtsch. Prior. 14. Februar 1925)	A: Mineralöle oder andere Bitumina oder Fraktionen oder Rückstände davon; K: chemisch gebundener *S* (Sulfide u. s. w.)
E. P. 249 501 [1925] (dtsch. Prior. 19. März 1925)	A: Mineralöle oder andere Bitumina oder Fraktionen oder Rückstände davon; K: *Mo* oder *Mo*-Verbindungen
E. P. 250 948 [1925] (dtsch. Prior. 15. April 1925)	A: Mineralöle oder andere Bitumina oder Fraktionen oder Rückstände davon; K: *N*-Verbindungen, z. B. NH_3 u. s. w. (bei Verwendung von NH_3 als Hydriergasbestandteil muß eine andere *N*-Verbindung als Katalysator vorhanden sein)
E. P. 251 264 [1925] (dtsch. Prior. 15. April 1925)	A: Kohlen, Teere, Mineralöle und Produkte daraus; K: *W* oder *Cr* oder deren Verbindungen

E. P. 258 272 [1925] (dtsch. Prior. 10. September 1925)	A: Kohlen, Teere, Mineralöle u. s. w.; K: Verbindungen des *Ag* oder *Cu*, allein oder zusammen mit schwer reduzierbaren Metalloxyden u. s. w; ev. mit Metallen der 8. Gruppe des periodischen Systems. – Vgl. auch *F. P.* 32139 [1926], Zus. zu *F. P.* 616 237 [1926]
E. P. 272 833 [1926]	A: Druckhydrierungsprodukte von festen, *C*-haltigen Stoffen oder Umwandlungsprodukte von Teeren u. s. w.; K: *Mo* oder *Mo*-Verbindungen, ev. in Gemischen mit Tragern oder Bindemitteln, wie *Al*- oder *Mg*-Silicat
E. P. 272 834 [1926]	A: wie oben, oder Druckhydrierungsprodukte von Gemischen von Kohle mit Teer u. s. w.; K: *N*-Verbindungen
E. P. 272 835 [1926]	A: Umwandlungsprodukte oder Hydrierungsprodukte von Mineralölen oder Bitumina u. s. w.; K: *N*-Verbindungen
E. P. 273 228 [1925] (dtsch. Prior. 14. Februar 1925)	A: wie oben; K: chemisch gebundener *S*
E. P. 274 401 [1925] (dtsch. Prior. 14. Februar 1925)	A: wie oben; K: *Mo* oder *Mo*-Verbindungen
E. P. 268 775 [1926] (dtsch. Prior. 3. April 1926)	A: KW-st, z. B. Naphthalin oder *O*-Derivate davon; D gewöhnlich; K: CO_2 abspaltende, wie V_2O_5, $CdO + Al_2O_3$ u. s. w. Man leitet z. B. Naphthalin zunächst mit Wasserdampf bei 400° über V_2O_5, dann das auf 380° abgekühlte Reaktionsgemisch über $CdO + Al_2O_3$. Reaktionsprodukt: Benzol
E. P. 268 796 [1926] (dtsch. Prior. 1. April 1926)	A: Gemische hochsiedender KW-st, z. B. Braunkohlenteer, Mineralöle u. s. w., ohne H_2 und ohne H_2O-Dampf; D: gewöhnlich; T: z. B. 300–370°; man arbeitet im Ggw. von Metallen, die keine *C*-Abscheidung geben, z. B. *Co, Ni, Mo, Cr, W, Mn* oder ihren Legierungen; K: Oxyde, Sulfide
E. P. 270 313 [1926] (dtsch. Prior. 1. Mai 1926)	Zum Auskleiden der Retorten und als K: *Ti, Zr, Nb, Ta, Th, U, Cu, Tl* sowie *B, Si* und deren Legierungen; sonst wie oben
E. P. 270 314 [1926] (dtsch. Prior. 1. Mai 1926)	Verbesserung von *E. P.* 268 796: Man arbeitet in der heißen Zone in Abwesenheit jeglichen Metalles und in Ggw. solcher nichtmetallischer Katalysatoren, die keine *C*-Abscheidung hervorrufen, z. B. O_2-Verbindungen der Schwermetalle der 3.–6. Gruppe des periodischen Systems oder des *Fe, Ni* oder *Co*, ev. auch in Ggw. von inerten oder reduzierenden Gasen oder Dämpfen
E. P. 271 451 [1926] (nicht erteilt)	Man arbeitet nach *E. P.* 268 796 bzw. 270 313 in Ggw. von H_2
E. P. 293 906 [1927]	Man verarbeitet nach *E. P.* 293 887 KW-st aus Crackprozessen oder KW-st, die Cycloparaffine oder Naphthene enthalten
E. P. 272 830 [1925] (dtsch. Prior. 14. Februar 1925)	A: Feste *C*-haltige Stoffe; K: *Mo* oder *Mo*-Verbindungen im Gemisch mit Katalysatoren oder Trägern wie *ZnO, MgO*, Aktivkohle, Koks oder SiO_2
E. P. 272 831 [1926]	A: Wie oben; K: chemisch gebundener *S*
E. P. 272 832 [1925] (dtsch. Prior. 14. Februar 1925)	A: Druckhydrierungsprodukte fester *C*-haltiger Stoffe oder Umwandlungsprodukte von Destillations- oder Extraktionsprodukten fester *C*-haltiger Stoffe; K: gebundener *S*
E. P. 275 663 [1926] (dtsch. Prior. 7 August 1926)	A: *C*-haltige Stoffe; K: Metalle der 5. Gruppe des periodischen Systems oder deren Verbindungen zusammen mit *Mg* oder *Mg*-Verbindungen
E. P. 275 664 [1926] (dtsch. Prior. 7. August 1926)	A: Wie oben; K: Carbide (in Abwesenheit von *N* oder *N*-Verbindungen) oder aktive Kohle mit einem Element bzw. einer Verbindung eines Elements (außer *N*) der 5. Gruppe des periodischen Systems
E. P. 275 670 [1926] (dtsch. Prior. 9. August 1927)	A: Wie oben; D: mindestens 20 *Atm.*; T: z. B. 450°; K: *Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt* oder deren Verbindungen auf *MgO* oder Magnesit
E. P. 276 001 [1926] (dtsch. Prior. 11. August 1926)	A: Wie oben; K: bis 10% *Ag* oder *Ag*-Verbindungen, Rest *B, Al, Si, Ti, V, Ta, Mo* oder deren Verbindungen oder *Co*-Verbindungen
E. P. 277 394 [1926]; *F. P.* 612 327 [1926]; *F. Zus. P.* 32260 [1926]	A: Aromatische KW-st oder Phenole bzw. Phenole enthaltende Teerfraktionen, zusammen mit Wasserdampf (ohne H_2); gewöhnlicher D, T: 300–700°, z. B. 450°; K, die sowohl hydratisierende wie dehydrierende Eigenschaften besitzen, wie *Ni, Co, Fe, Cu* oder deren Verbindungen u. s. w.
E. P. 283 600 [1926]	A: Cyclische Verbindungen, z. B. Naphthalin; D: gewöhnlich, oder vermindert oder schwach erhöht; T oberhalb 300°, unterhalb starker Rotglut; K: gemischte Dehydrierungskatalysatoren wie $Fe_2O_3 + Al_2O_3 +$ + Alkali, reduziert bei 400° u. s. w. – Man erhält z. B. so aus Naphthalin Benzol und Homologe

E. P. 286 678 [1925] (dtsch. Prior. 10. September 1925)	A: Kohlen, Teere, Mineralöle u. s. w.; K: Oxyde oder Carbonate des *Li, Mg, Zn,* ev. mit Metallen oder Verbindungen von Metallen der 8. Gruppe des periodischen Systems. – Vgl. auch *F. P.* 32 139, Zus. zu 616 237 [1926]
E. P. 286 679 [1925] (dtsch. Prior. 10. September 1925)	A: Wie oben; K: Verbindungen des *Cd, Pb, Bi* oder *Sn,* allein oder zusammen mit schwer reduzierbaren Metalloxyden oder Carbonaten; ev. mit Metallen der 8. Gruppe des periodischen Systems oder ihren Verbindungen. – Vgl. auch *F. P.* 32 139, Zus. zu 616 237 [1926], sowie *Schw. P.* 127 721 [1926], Zus. zu 124 530 [1926]
E. P. 291 137 [1927]	A: Olefine oder olefinhaltige Gase (z. B. aus Braunkohlenteer); D: auch gewöhnlich; T erhöht, z. B. 850°; K: *Au, Ag* oder *Cu,* mit zusammenhängender Oberfläche, ev. zusammen mit Alkalien oder Säuren des *P, B* oder *Sb* bzw. deren Salzen oder Anhydriden auf Trägern
E. P. 293 719 [1926] (dtsch. Prior. 7. August 1926)	A: *C*-haltige Stoffe; K: *Co* oder *Co*- Verbindungen, zusammen mit kleinen Mengen (bis 10%) von Metallen oder Verbindungen von Metallen der 6. Gruppe des periodischen Systems
E. P. 293 720 [1926] (dtsch. Prior. 7. August 1926)	A: *C*-haltige Stoffe; K: Elemente der 4.–8., insbesondere 6. Gruppe des periodischen Systems oder ihre Verbindungen, zusammen mit *Cu* oder *Ag* oder ihren Verbindungen
E. P. 295 587 [1926] (dtsch. Prior. 9. August 1926)	A: Wie oben; D: mindestens 20 *Atm.*; K: metallisches *Pb* oder *Sn* auf *MgO* oder Magnesit
E. P. 295 947 [1927]	A: Wie oben; K: Metalle oder Verbindungen von Metallen der 5., 7. oder 8. Gruppe des periodischen Systems mit *Al* oder *Al*-Verbindungen
E. P. 295 948 [1927]; *E. P.* 295 949 [1927]	A: Wie oben; K: *U* oder *U*-Verbindungen mit Elementen der 2. Gruppe des periodischen Systems oder mit *Al* oder *Al*-Verbindungen
E. P. 296 034 [1927]	A: Olefine (aus Kohlen, Teeren, Mineralölen u. s. w. in fein verteiltem Zustande mit Wasserdampf bei Rotglut erhalten); gewöhnlicher oder erhöhter D, z. B. 30 *Atm.*; erhöhte T, z. B. 350–400°; man arbeitet mit Katalysatoren (Bimsstein, aktive Kohle, $BaCO_3$, *Cu*-Drehspänen, SiO_2 + Graphit u. s. w.) in Abwesenheit von koksabscheidenden Stoffen, wie *Fe, Ni* oder *Co* oder deren Carbonylen
E. P. 299 020 [1926] (dtsch. Prior. 7. August 1926)	A: *C*-haltige Stoffe; K: *B, P, As, Se, Te,* frei oder gebunden; großer H_2-Überschuß
E. P. 299 021 [1926] (dtsch. Prior. 7. August 1926)	A: Wie oben; K: Halogene oder Halogenverbindungen; großer H_2-Überschuß
E. P. 299 086 [1927/28]	A: Crackprodukte von flüssigen KW-st (Mineralöle, Teeröle u. s. w.) bzw. Gemische dieser KW-st mit olefinreichen Gasen; D gewöhnlich oder erhöht; T bis 200°; kein H_2; K: wie für die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion, z. B. Chloride des *Al, Zn, Fe* u. s. w. Reaktionsprodukte: viscose Öle
E. P. 300 703 [1927]	A: *C*-haltige Stoffe; K: geringe Mengen (bis 10%) eines Gemisches von *Cu* mit *Zn* oder *Cd* oder deren Verbindungen, daneben *B, Al, Si, Ti, V, Ta, Cr, Mo* oder *W,* frei oder gebunden, oder *Co*-Verbindungen
E. P. 302 253 [1927]	A: Aliphatische oder hydroaromatische KW-st, z. B. Braunkohlenteerölfraktionen; D: mindestens 20 *Atm.*; T oberhalb 550°; ohne oder mit Katalysatoren (z. B. *Cr*-Verbindungen oder Legierungen). Reaktionsprodukt: unterhalb 200° sd. KW-st mit hauptsächlich aromatischen, ungesättigten aliphatischen oder hydroaromatischen Bestandteilen
E. P. 307 946 [1927]; *F. P.* 651 891 [1928] (dtsch. Prior. 31. März 1927)	A: *C*-haltige Stoffe mit oder ohne H_2; D: vorzugsweise erhöht; T: 300°; K: Oxyde der Elemente der 3.–7. Gruppe des periodischen Systems, in kleinen Mengen ausgefällt auf Metallen oder Legierungen als Trägern oder Hilfskatalysatoren (im letzteren Fall ev. angeätzt)
F. P. 639 994 [1927] (dtsch. Prior. 3. Sept. 1926, 20. Okt. 1926, 3. Febr. 1927)	A: KW-st (Teere, Mineralöle, deren Destillations-, Hydrierungs- u. s. w. Produkte) + Halogenwasserstoff; bei gewöhnlichem oder erhöhtem D; T: 100°; kein H_2; K: aktivierte Metalle oder Legierungen; wasserfreie Metallchloride, z. B. $AlCl_3$
E. P. 320 921 [1928]	Reinigen von Rohparaffin durch Druckhydrierung unter Bedingungen, unter denen das Paraffin nicht gecrackt wird
E. P. 322 445 [1928]	Herstellung von hydroaromatischen Stoffen (z. B. Hydronaphthalin) aus aromatischen, bei 350° durch Behandeln mit H_2 unter Druck in Ggw. von schwefelfesten Katalysatoren

b) Hilfsverfahren:

Behandlung der Ausgangsstoffe.

E. P. 256 964 [1925]; *E. P.* 282 814 [1925]; *F. P.* 620 223 [1926] (dtsch. Prior. 14. Aug. 1925)	Bei der Verarbeitung von Kohlen, Teeren, Mineralölen u. s. w. Zugabe von Braunkohle oder Torf (bis zu 30% des Gewichtes der flüssigen Stoffe)
E. P. 257 910 [1925] (dtsch. Prior. 2. September 1925)	Arbeiten mit feuchtem Ausgangsmaterial, ev. unter Zusatz von Wasser, und mit strömenden Gasen (zur Vermeidung der Koksbildung)
E. P. 272 190 [1926] (dtsch. Prior. 1. Juni 1926)	Das Ausgangsmaterial wird in zusammenhängender dünner Schicht mechanisch durch den Reaktionsraum bewegt. – Vgl. *F. P.* 620 735 [1926]
E. P. 272 539 [1926] (dtsch. Prior. 11. Juni 1926)	Das Ausgangsmaterial liegt auf einer porösen Schicht (z. B. Glaspulver, Quarz, Holzkohle u. s. w.), durch die die Gase oder Dämpfe eintreten. – Vgl. *F. P.* 620 735 [1926]
E. P. 272 556 [1926]; *Ö. P.* 112 992 [1928] (dtsch. Prior. 14. Juni 1926)	Großer Überschuß von H_2, so daß der Partialdruck der Reaktionsprodukte nicht mehr als 10% des Gesamtdrucks im Reaktionsgefäß beträgt (vorzugsweise 1–5%). Reglung der T mittels H_2-Überschusses. – Vgl. *F. P.* 620 735 [1926]
E. P. 279 825 [1926] (dtsch. Prior. 28. Oktober 1926)	Vorerhitzen der Ausgangsstoffe in Gefäßen (z. B. Röhren), deren Wände elektrisch erhitzt werden; ev. Anwendung desselben Prinzips im Reaktionsgefäß
E. P. 287 855 [1928]; *F. P.* 650 974 [1928] (dtsch. Prior. 26. März 1927)	Reglung der Arbeitstemp. teils direkt mit Hilfe der in das Reaktionsgefäß eingeführten Stoffe, z. B. des H_2, teils indirekt mittels Stoffe, die ganz oder teilweise an der Reaktion beteiligt sind oder dabei entstehen; Bildung eines Heizmantels durch die ein- oder ausgeführten Stoffe zwischen Reaktionsgefäß und drucktragender Wand
E. P. 296 984 [1928]	Nichtklopfende Brennstoffe durch Mischen der Ausgangsmaterialien (z. B. bituminöse und nichtbituminöse Kohle; Braunkohle und Rohöl u. s. w.)
E. P. 304 343 [1927]; *F. P.* 654 534 [1928] (dtsch. Prior. 28. Mai 1927)	Die Gase und Dämpfe im Reaktionsgefäß werden in pulsierender bzw. oszillierender Bewegung gehalten oder vor dem Austritt wiederholt durchgeleitet, wobei die Reaktionsprodukte durch Abzweigen eines Teils der Gase abgeführt werden. Möglichst niedriger Partialdruck der dampfförmigen oder verdampfbaren *C*-haltigen Stoffe
E. P. 309 228 [1927]	Zusatz von organischen Stoffen zum Ausgangsmaterial, die ein anorganisches Säureradikal enthalten und bei Zugabe von Wasser die Oberflächenspannung herabsetzen, z. B. aromatische oder aliphatische Sulfosäuren u. s. w.
E. P. 320 421 [1928]	Zusatz von Aminen oder Amiden oder deren Derivaten oder Gemischen mit Aldehyden oder Ketonen; D: gewöhnlich oder erhöht, T: 410–600°
F. P. 637 386 [1927] (dtsch. Prior. 10. Juli 1926)	Vorrichtung zum Einführen fester Ausgangsstoffe unter Druck in das Reaktionsgefäß
F. P. 620 735 [1926] (mit 7 dtsch. Prioritäten)	U. a.: Wechseln des Ausgangsmaterials beim Nachlassen der Bildung der gewünschten Produkte; Ersatz des verbrauchten H_2 durch H_2O-Dampf oder dessen Gemische mit H_2

Hydriergas.

E. P. 254 713 [1925] (dtsch. Prior. 2. Juli 1925)	Hydriergasgewinnung aus KW-st enthaltenden Gasen oder Dämpfen, z. B. Hydrierungsabgasen, durch Zersetzen mit O_2 oder O_2-reicheren Gasen als Luft, ev. in Anwesenheit von Wasserdampf oder CO_2 und Katalysatoren, so daß hauptsächlich $H_2 + CO$ entstehen, welch letzteres ganz oder teilweise in CO_2 übergeführt wird. – Vgl. auch *Öst. Anm.* A. 3032/26
E. P. 279 072 [1926] (dtsch. Prior. 14. Oktober 1926)	Abänderung von *E. P* 254 713: statt O_2 wird CO_2, ev. zusammen mit Wasserdampf benutzt. Schachtofen für die Zersetzung
A. P. 1 699 177 [1929] (dtsch. Prior. 18. Dezember 1924)	Hydriergasgewinnung aus Abgasen der Hydrierung durch Behandeln mit Wasserdampf in 2 Phasen bei verschiedenen T u. s. w.
E. P. 322 489 [1928]	Vorerhitzen des *C*-haltigen Materials und des Hydriergases bis auf höchstens 350° bzw. 300°, Mischen mindestens mit einem Teil des Hydriergases und Zuführung der Wärmemenge zu dem Gemisch, um es vor der Einführung in das Reaktionsgefäß auf die Reaktionstemperatur zu bringen

	Katalysatoren-Herstellung, -Anordnung u. s. w.
F. P. 650 237 [1928] (dtsch. Prior. 3. März 1927 und 6. Januar 1928)	Herstellung von Katalysatoren großer mechanischer Widerstandsfähigkeit mittels wasserlöslicher *Mg*-Salze (ev. auch statt *Mg* ganz oder teilweise *Zn*, *Al*, *Fe* u. s. w.)
E. P. 272 829 [1926] (Zus. zu 247 582)	Bei Verwendung von *N*-Verbindungen als K: Anordnung anderer Katalysatoren (z. B. *Co*) oder von porösen Stoffen in einem besonderen Kontaktraum hinter dem Ausgangsmaterial
E. P. 274 904 [1926] (dtsch. Prior. 24. Juli 1926)	Die K werden im Kontaktraum mittels eines Gasstromes homogen verteilt
E. P. 315 900 [1928]	Bestrahlung der K mit Strahlen hoher Frequenz, z. B. Röntgen- oder radioaktiven Strahlen, in Ggw. von inerten Gasen oder Gasen, Dämpfen oder Flüssigkeiten derselben Natur wie die an der Reaktion beteiligten
E. P. 311 251 [1927]; *D. R. P.* 489 279 [1927]	Vorbehandlung der K mit Gasen, die nicht reduzierend wirken, in der Hitze (z. B. mit CO_2, SO_2 oder *N*-Oxyden)
	„Stufen"-Hydrierung.
E. P. 249 156 [1925] (dtsch. Prior. 14. März 1925)	1. Druckhydrierung fester Brennstoffe bis zur Umwandlung in Teerprodukte, 2. Umwandlung dieser in niedrig siedende KW-st
E. P. 272 194 [1926] (dtsch. Prior. 1. Juni 1926); *F. P.* 634 280 [1927]; *Schw. P.* 128 728 [1927]	1. Erhitzen im wesentlichen in flüssiger Phase auf etwa 300–500°, 2. in Dampfphase (überhitzt) auf um 50–100° höhere T; K, D u. s. w. können in jeder Phase verschieden sein; in jeder Phase oder in beiden Phasen kann in Ggw. von inerten Gasen oder Wasserstoff u. s. w. gearbeitet werden
E. P. 273 712 [1926] (dtsch. Prior. 29. Juni 1926)	1. Behandeln mit H_2 in Ggw. von Crackkatalysatoren (z. B. aktiver Kohle, Bauxit u. s w.), 2. Hydrierung in Ggw. von Hydrierungskatalysatoren (z. B. *Mo*, *Co* u. s. w.)
E. P. 273 337 [1926]	Zerlegung des flüssigen Ausgangsmaterials in Fraktionen mit engem oder weitem Siedebereich und gesonderte Hydrierung der einzelnen Fraktionen
E. P. 281 247 [1926] (dtsch. Prior. 26. November 1926)	A: Bituminöse Kohlen; 1. Entfernung des Bitumens oder seiner Umwandlungsprodukte (z. B. Paraffin) z. B. durch Extraktion, 2. Druckhydrierung. Oder: 1. „milde" Hydrierung, bei der Paraffin u. s. w. relativ unverändert bleiben und durch Abkühlen abgetrennt werden, 2. Druckhydrierung
E. P. 293 887 [1927]	Weiterverarbeitung von flüssigen KW-st aus der Kohlehydrierung durch Erhitzen, ev. zusammen mit H_2, in Ggw. von dehydrierenden Katalysatoren, z. B. Oxyden der Metalle der 6. Gruppe des periodischen Systems allein oder in Gemischen z. B. mit Oxyden der Elemente der 3. und 4. Gruppe. Beim Arbeiten unter Druck: kein wesentlicher Zusatz von H_2
E. P. 296 429 [1928] *F. P.* 659 583 [1928]	1. Vorbehandlung von *S*- und asphalthaltigem A in flüssiger Form mit H_2 unter Bedingungen, unter denen *S* und O_2 entfernt werden, 2. Cracken mit oder ohne Katalysatoren. – Vgl. auch *F. P.* 620 632 [1926]
E. P. 296 431 [1928]	Hydrierung in Stufen von abnehmendem Druck; mindestens in der 1. Phase A flüssig, mindestens in der letzten Phase Reaktionsprodukt gas- oder dampfförmig; beim Arbeiten in Gasphase höhere T als in flüssiger Phase
E. P. 301 059 [1928]	Durchleiten der zu hydrierenden Produkte durch mehr als 2 hintereinander angeordnete Reaktionsgefäße, ohne daß Abkühlung zwischen 2 Reaktionsgefäßen eintritt
E. P. 308 633 [1927] (Zus. zu 282 691)	Zunächst Erhitzen unter Druck, hauptsächlich ohne Zusatz von organischen Lösungsmitteln oder von H_2 bei 200–450°, ev. mit Sulfiden, Jod u. s. w., ev. auch in Gegenwart von Wasser; dann übliche katalytische Hydrierung
F. P. 620 632 [1926]	A: *S*-haltige Rohstoffe; zunächst Erhitzen über ihren Zersetzungspunkt mit Wasser oder Wasserdampf, ev. auch mit H_2, unter Druck, vorzugsweise mit Katalysatoren; dann, nach Entfernung von H_2S und Wasser, Weiterhydrierung des entschwefelten Produkts. – Vgl. auch *E. P.* 296 429 [1928]
F. P. 634 822 [1926] (dtsch. Prior. 29. Juni 1926)	1. Spaltung in Ggw. von H_2 unter Druck mit Crackkatalysatoren (Elemente der 3. und 4. Gruppe des periodischen Systems, Gemische von *Cu* und *Fe* oder deren Verbindungen, Aktivkohle, Silicagel, Hydrosilicate, Al_2O_3, MgO); 2. Hydrierung in Ggw. von Hydrierungskatalysatoren (z. B. *Mo*, *W* u. s. w.)

F. P. 659 906 [1928]	Zuerst Cracken mit oder ohne H_2 unter Bedingungen, unter denen *C*-Abscheidung, aber keine nennenswerte Gasbildung auftritt, dann Hydrierung bei hohen T und hohen D mit oder ohne K
E. P. 325 862 [1928]	Hydrierung in mehr als 1 Stufe in Ggw. von Katalysatoren; man gewinnt bzw. entfernt im wesentlichen aus den in der 1. Stufe (ev. auch in späteren Stufen) erhaltenen Produkten Stoffe von hohem *Mol.-Gew.*, welche die weitere Umwandlung stören, ohne nennenswerte Kondensierung anderer, für die Umwandlung geeigneter Substanzen

Endprodukte.

E. P. 255 905 [1925] (dtsch. Prior. 27. Juli 1925)	Reinigung von KW-st-Gemischen durch Auswaschen mit Gemischen von Methanol mit aromatischen oder hydroaromatischen KW-st von niedrigem *Kp*
E. P. 288 148 [1928]; *F. P.* 650 975 [1928] (dtsch. Prior. 31. Marz 1927)	Wiedergewinnung öliger Bestandteile aus Hydrierungsrückständen durch Erhitzen, ev. mit Gasen oder Dämpfen; Entgasen der entölten Rückstände; Verwendung derselben, z. B. zur Herstellung von Aktivkohle
E. P. 302 941 [1927]	Abtrennung von KW-st-Ölen aus festen Hydrierungsrückständen durch Mischen mit Wasser oder wässerigen Lösungen, ev. mit Zusätzen von Emulgierungsmitteln u. s. w.
E. P. 305 603 [1927]	Verwertung der schwer kondensierbaren Hydrierungsabgase zur Herstellung von *S*- oder *O*-haltigen Stoffen (z. B Essigsaure, Acetaldehyd, Ketonen u. s. w) durch Erhitzen in Ggw. von Katalysatoren mit Gasen, die *S* oder O_2 enthalten oder liefern, mit oder ohne Druck auf 500 bis 800°. Dabei werden auch ungesattigte KW-st erhalten, die durch Polymerisation zu Schmierölen u. s. w. weiter verarbeitet werden können
F. P. 657 585 [1928]	Gewinnung flüchtiger Stoffe aus Rückständen: man läßt die Rückstände in dünner Schicht uber eine von innen beheizte Oberflache laufen; ev. Anwendung von Spülgasen
E. P 312 383 [1928]	Abscheidung von Olen aus festen oder halbfesten bituminösen Rohstoffen, Ruckständen von der Kohlehydrierung u s. w. mit Lösungsmitteln, die ein gutes Lösevermogen bei hoher T, ein geringes bei niedriger T haben
E. P 314 405 [1928] *F. P.* 662 387 [1928]	Abscheidung von Ölen aus Rückständen der Kohlehydrierung, Aschebestandteilen, verunreinigten Katalysatoren u. s. w., durch Zentrifugieren unter Zusatz eines Benetzungs- und Lösungsmittels für das Öl
E. P. 315 991 [1928]	Aufarbeitung von Hydrogenisierungsprodukten durch Einwirkenlassen von Aldehyden oder Ketonen mit mehr als 3 *C*-Atomen bei erhöhter T in Ggw. von Gasen oder Dampfen
E. P. 319 657 [1929]	Die nach Abtrennung der flüssigen Endprodukte erhaltenen Gase oder Dampfe werden durch starke Abkuhlung oder Kompression oder beides fraktioniert kondensiert
E. P. 322 734 [1928]	Stufenweise Druckentspannung des bei der Kondensation der gas- oder dampfförmigen Endprodukte unter Druck erhaltenen Kondensates
E. P. 325 858 [1928]	Klopffeste Brennstoffe durch Mischen von klopffreien KW-st-Fraktionen von 120—185°, hauptsächlich > 150°, die reich an Substanzen mit Doppelbindungen sind, mit Fraktionen von 120—150° Siedepunkt, die Tendenz zum Klopfen zeigen
E. P. 312 637 [1928]; *F. P.* 661 327 [1928] (dtsch. Prior. 27. Oktober 1927)	Kontinuierliche Abtrennung von Ölen von festen Rückständen durch Extraktion mit Lösungsmitteln
E. P. 272 538 [1926]; *F. P.* 634 821 [1927] (dtsch. Prior. 11. Juni 1926)	Druckauswaschung der nach der Kondensation der flüssigen Hydrierungsprodukte hinterbleibenden Gase mit Benzin u. s. w. (oder den durch das Verfahren erhaltenen KW-st); Kreislauf der nicht in Reaktion getretenen Gase; Absorption der gasförmigen KW-st mittels der bei dem Verfahren erhaltenen tiefsiedenden KW-st
D. R. P. 486 309 [1927]	Extraktion von Ölen aus Abläufen der Kohlehydrierung mittels flüssigen SO_2
D. R. P. 489 346 [1926]	Verbesserung der Hydrierungsprodukte durch Behandeln mit Extraktionsmitteln von hohem NH_3-Partialdruck, z. B. flüssigem NH_3 oder einem Gemisch mit Methanol

Apparate-Baumaterial.

E. P. 247 217 [1925] (dtsch. Prior. 7. Febr. 1925)	Siehe Bd. VII, Methanolpatente
E P. 249 155 [1925] (dtsch. Prior. 14. März 1925, Zus. zu 247 217)	Heiße, mit Hochdruckgasen in Berührung kommende Apparaturteile werden aus Metallen hergestellt, die nicht mit *CO* reagieren, z. B. *Cu, Ag, Al* oder Legierungen derselben oder von *Cr, Mn, V, U* oder Spezialstählen mit einem beträchtlichen Gehalt an *Mn, Ti, Cr, W, V, Mo* oder entsprechenden Legierungen des *Ni*.
E. P. 277 273 [1927] (Verbesserung von 247 217 und 249 155)	Nicht nur die heißen Apparaturteile, sondern auch die kalten werden aus Metallen hergestellt, die nicht mit *CO* reagieren; Verwendung anderer reduzierender Gase als $H_2 + CO$
E. P. 268 796 [1926]; *E. P.* 271 451 [1926] (nicht erteilt)	Siehe Bd. VI, 662
E. P. 275 662 [1926] (Verbesserungen von 268 796 und 271 451)	Apparaturteile, die mit heißen organischen Stoffen in Berührung kommen, dürfen keine Stoffe enthalten, die zur Bildung von CH_4 bzw. Abscheidung von Kohle führen. Daher Herstellen (oder Überziehen) gefährdeter Teile aus Legierungen, die *Co, Mo, W, V* oder *Mn*, ev. auch noch *Ni* enthalten, ev. auch *B, As, Sb, Si, Bi, P* oder *Se*. Verwendung von *Cu* bei Abwesenheit von *S*. Herstellung der verwendbaren Baustoffe durch Vakuumschmelze. Ev. Verwendung der genannten Metalle und Metalloide auch als Katalysatoren
E. P. 282 384 [1926] (dtsch. Prior. 20. Dezember 1926)	Vermeidung von *Fe, Ni, Co* (letzterem nur in Ggw. von *S*), dafür Verwendung von *Al* oder *Al*-Legierungen oder *Cr, Mo, Co, W, V* oder *Mn*, ev. zusammen mit *Ni* und geringen Mengen *C* oder mit Carbiden; Verwendung von *Ag* in Abwesenheit von *S*
E. P. 296 683 [1927]	Beim Arbeiten mit KW-st bei erhöhter T in Abwesenheit von H_2 die Verwendung von Edelmetallen, Ferrosilicium, Legierungen des *Cr, Mn, Mo, Co* oder von *Cr*-, *Mn*- oder *W*-Stählen
E. P. 296 693 [1927]	Unter Reaktionsbedingungen wie oben: Verwendung von *Al*
E. P. 296 694 [1927]	Beim Arbeiten mit KW-st bei hohen T Überziehen gefährdeter Teile mit Glanzkohle
E. P. 296 752 [1927]	Unter Reaktionsbedingungen wie oben: Verwendung von Metallen mit Überzügen oder Zusätzen u. s. w. von Metalloiden wie *B, As, Sb, Bi, P, Se, Si* oder deren Verbindungen, ev. schon in kleinen Mengen
E. P. 296 753 [1927]	Unter Reaktionsbedingungen wie oben, in Abwesenheit von H_2: Verwendung von *Mo, Ta* oder *Cr*
E. P. 309 057 [1927]; *F. P.* 659 582 [1928]	Die den heißen Gasen ausgesetzten Wände der Behälter werden aus Stahllegierungen hergestellt; die inneren aus Spezialstählen, die gegen chemische Wirkungen sehr widerstandsfähig sind, die äußeren aus Spezialstählen mit großem mechanischem Widerstandsvermögen
F. P. 632 850 [1927]; *F. P.* 33 955 [1927] (Zusatz zu 632 850); *F. P.* 659 582 [1928]	Die Ansprüche entsprechen im wesentlichen oben angeführten englischen Patenten

3. **Sonstige katalytische Hydrierungsverfahren.**

(Typische Crackverfahren, namentlich ältere, hauptsächlich für die Erdölindustrie bestimmte, konnten hier nicht berücksichtigt werden. Es sei hier verwiesen auf den Artikel Erdöl [Bd. IV, 522] und die Patentzusammenstellungen in NAPHTALI, Leichte Kohlenwasserstofföle; SEDLACZECK, Die Crackverfahren [s. Literatur am Schluß])

BATES	*F. P.* 643 399 [1928] (amerik. Prior. 3. November 1926)	Kohle wird in einem Zerkleinerungsapparat bei gewöhnlichem D mit H_2 behandelt, ev. unter Zufuhr von Wärme durch den H_2 oder durch den Zerkleinerungsapparat; ev. Ggw. von Katalysatoren (Metallen oder Gasen)
DANCKWARDT	*A. P.* 1 730 997 [1929]	Durchpressen durch geschmolzene Metallhydroxyde unter Elektrolyse der letzteren mit fein verteiltem *Ni* als Kathode und einer Anode, bei der kontinuierlich gasförmige KW-st oder H_2 enthaltende Gase eingeführt werden
FRANZ FISCHER und SCHRADER	*D. R. P.* 370 975 [1920]	Hydrierung mit Formiaten in Ggw. von Wasser bzw. Feuchtigkeit unter Druck bei Temperaturen über 100°
FRANZ FISCHER	*D. R. P.* 421 152 [1919]	Zur Vermeidung der *C*-Abscheidung in den Apparaturen werden als Katalysatoren *Sn* oder *Sn*-Legierungen in Form eines Überzugs der mit den Reaktionsgasen in Berührung kommenden Metallteile benutzt

HIRSCHBERG bzw. POTENTIAL DEVELOPMENTS LTD	*E. P.* 4573 [1914]	A: Schwere KW-st (Mineralöle, Peche, Teere u. s. w.); D erhöht; T erhöht; z. B. Rotglut. K: Cr_2O_3 in poröser Form, ev. zusammen mit Katalysatoren, z. B. *Pt*-Schwarz, *Ni, Cu, Pd, MnO* u. s. w.
F. HOFMANN und C. WULFF	*E. P.* 301 395 [1927] (dtsch. Prior. 29. November 1927)	A: KW-st, z. B. Mineralöle; D gewöhnlich oder erhöht; T erhöht, z. B. 380—400°; K: Borhalogenide
„	*E. P.* 301 420 [1927] (dtsch. Prior. 29. November 1927)	Reinigen von Hydrierungsprodukten mit Lösungen von H_2SO_4 oder Phosphorsäure in *O*-haltigen organischen Lösungsmitteln
HOLZVERKOHLUNGS-IND. A.G. und J. VARGA	*E. P.* 313 505 [1929] (dtsch. Prior. 12. Juni 1928)	A: Kohle, Teere u. dgl.; hoher D, hohe T, K: *Mo* oder *W* bzw. ihre Verbindungen in Gegenwart bestimmter Mengen H_2S oder H_2S liefernder Stoffe, z. B. von elementarem *S*; ev. als Hilfskatalysator Borsäure.
IMP. CHEMICAL INDUSTRIES LTD. bzw. HUMPHRY, KAMM und ODAMS	*E. P.* 05 744 [1927]	Festes *C*-haltiges Material wird zusammen mit flüssigen Stoffen, z. B. Ölen, bei steigender T destilliert, wobei gleichzeitig Wasserdampf oder H_2 durch das Öl hindurchgeschickt werden können
„	*E. P.* 317 346 [1928]	Verarbeitung von „Ölsand" durch Extraktion mit einem Lösungsmittel, das durch Druckhydrierung des *C* haltigen Bestandteils dieses Sandes erhalten wird, und Druckhydrierung des Extraktes mit oder ohne Entfernung des Lösungsmittels
„	*E. P.* 325 487 [1928]	Trennung der Hydrierungsprodukte von Rohölen oder Kohlepasten in Schwer- und Mittelölfraktionen, von denen die letzteren ganz oder teilweise gecrackt werden, während die unerwünschten oder unveränderten Produkte von neuem der Hydrierung unterworfen werden
„	*F. P.* 666 872 [1928]	Trennung der Öle von nicht umgesetzten festen Rückständen durch Behandeln der heißen Rohprodukte bei etwa 100° auf Trockenfiltern oder Zentrifugen, nach Zusatz von 10—50% fein verteilter Kohle oder Koks
„	*F. P.* 666 873 [1928]	Abtrennung fester Bestandteile aus den Hydrierungsprodukten durch Verdünnen mit teerlösenden Ölen und Abfiltrieren der festen Teilchen, ev. unter Zusatz von feinverteilter Kohle oder Koks
„	*D. R. P.* 495 204 [1928] (engl. Prior. 31. Dezember 1927)	Vorrichtung zum Trennen der Hydrierungsprodukte
KLING und FLORENTIN bzw. MATIGNON	*F. P.* 607 155 [1925]; *E. P.* 253507 [1925] (dtsch. Prior. 12. Juni 1925)	A: Schwere KW-st, mit cyclischer Struktur (Naphthalin, Anthracen u. s. w.); D erhöht, z. B. 80—100 *Atm.*; T erhöht, z. B. 450°; K, welche die „Temperaturschwelle" (Temperatur der Kernspaltung) auf 350—460° senken; z. B Halogenide des *Mg, Zn, Fe, Al* oder *Cr*
„	*F. P.* 608 560 [1925]	A: Phenole; K: dehydratisierende wie Thorerde, Al_2O_3, Ton, SiO_2
„	*F. P.* 32 521 [1926] (Zus. zu 608 560)	A: Tieftemperaturteere, Stein- und Braunkohle; vorteilhaft Katalysatorgemische und Arbeiten in 2 Phasen
„	*F. P.* 659 462 [1927]	A: Wie oben; K: Kombinationen, u. zw.: 1. solche nach *F. P.* 607 155; 2. nach 608 560; 3. Hydrierungskatalysatoren wie *Fe, Co* u. s. w. oder unstabile Verbindungen von *W, V, Mo* u. s. w. Arbeiten in mehreren Stufen bei verschiedenen Temperaturen
„	*E. P.* 263 082 [1925]	A: Schieferöl und andere flüssige *O*-haltige organische Stoffe; D: mindestens 45 *Atm*; T: 380—480°; K: Thorerde

KLING und FLORENTIN (und MATIGNON)	*E. P* 308 712 [1929]	Apparatur und Verfahren zur Beheizung der Reaktionsgefäße
LANDER, SINNAT, KING und CRAWFORD	*F. P.* 661 637 [1928] *E. P.* 306 564 [1927]	A: Kohle, Braunkohle, Torf, Holz u. s. w.; erhöhter D und erhohte T; man fuhrt zunächst das Ausgangsmaterial bei höherer T in plastischen, pastenartigen oder flüssigen Zustand über, aus dem es bei gewöhnlicher T wieder festwerden kann
LEWIS	*E. P.* 12 188 [1915]	A: KW-st; D und T erhöht; K, die gleichzeitig crackend und hydrierend wirken, z. B. *Ni*, *Co*, *Cu*, *Fe*, *Zn*, *Al* oder ihre Oxyde; mehrere Stufen
MARCHAND	*F. P.* 633 133 [1926]	A: Destillationsprodukte aus Gemischen von schweren KW-st-Ölen mit festen Brennstoffen oder Zersetzungsprodukte derselben werden bei gewöhnlichem Druck durch eine Koksschicht zwischen 2 Eisendrehspäneschichten bei erhöhter Temperatur geleitet. Apparatur
MELAMID	*E. P.* 171 367 [1920] (dtsch. Prior. 11. November 1920); *E. P.* 171 390 [1920] (dtsch. Prior. 11. November 1920) (Zus. zu 171 367)	Teeröle oder Mineralöle werden unter Druck (z. B. 10—20 *Atm.*) in Ggw. von metallischem *Sn* als Katalysator auf 250—320° erhitzt
"	*E. P.* 174 321 [1921] (dtsch. Prior. 15. November 1921) (Zus. zu 171 367 u. 171 390)	Die KW-st werden in Dampfform oder zerstäubt mit großem Überschuß von H_2 in Ggw. von *Sn* als Katalysator erhitzt; ev. ohne Überdruck
"	*E. P.* 180 625 [1921] (dtsch. Prior. 25. Mai 1921) (Zus. zu vorhergehendem)	K: Metalle oder Legierungen außer *Sn*, die unterhalb 700° schmelzen und bei der Reaktionstemperatur flüssig werden, mit Ausnahme von *Zn*, *Pb* und leicht Carbid bildenden Metallen
"	*E. P.* 193 922 [1921] (Zus. zu vorhergehendem)	Gewöhnlicher D; T über 600°; ev. ohne H_2 bei Temperaturen von 900° und darüber. — Vgl. auch die Crackpatente *E. P.* 221 559 [1923], 231 190 [1924] u. s. w.
"	*E. P.* 235 828 [1924]	A: Braunkohle oder Lignite, ev. in Form einer Paste
(NAAMLOOZE VENNOOTSCHAP) DE BATAAFSCHE PETROLEUM-MAATSCHAPPIJ	*E. P.* 309 859 [1929]	A: *C*-haltige Stoffe; K: *Mo*, *Mo*-Verbindungen, zusammen mit *J* oder *J*-Verbindungen; 2-Phasenhydrierung: in der 1. Phase werden D, T und Konzentration des H_2 so geregelt, daß wenig gasförmige oder tiefsiedende Reaktionsprodukte entstehen; in der 2. Phase Reaktionsbedingungen, die zum Benzin u. s. w. führen
"	*F. P.* 671 974 [1929]	2 Phasen; 1. Phase: Reglung von D, T und H_2-Konzentration derart, daß wenig gasförmige oder tiefsiedende Produkte entstehen; 2. Phase: Reaktionsbedingungen, unter denen vorwiegend Benzin gebildet wird. In einer der beiden Phasen *Mo* oder *Mo*-Verbindungen, zusammen mit *J* oder *J*-Verbindungen als K
"	*F. P.* 676 840 [1929]	Apparatur
"	*F. P.* 676 987 [1929]	Hydrierung ganz oder teilweise in Ggw. einer Fe_2O_3-haltigen Masse aus „Luxmasse"
VAN PESKI	*E. P.* 315 780 [1928]	A: *C*-haltiges Material; D < 50 *Atm.*; K: Metallcarbide und/oder komplexe Carbide, z. B. *Fe*- oder *Fe*-*W*-Carbid
PLAUSON und VIELLE	*E. P.* 182 852 [1921]	A: *C*-haltige Stoffe; D: etwa 50 *Atm.* oder höher; K: Alkalien oder alkalische Erden. Man soll hohen D bei relativ niedriger T anwenden und umgekehrt. Kontinuierliche Behandlung kleiner Mengen Ausgangsmaterial
PRUD'HOMME (vgl. auch S. 658, 659)	*F. P.* 599 826 [1925]	A: Steinkohlenteer bzw. die daraus bei 500° erhaltenen KW-st. Man leitet das Gasgemisch, allein oder zusammen mit H_2, Wassergas od. dgl. über Hydrierungskatalysatoren

PRUD'HOMME	*F. P.* 636 645 [1926]	Verwendung der Hydrierungsprodukte schwerer Teerole oder Teere als Absorptionsmittel für Dämpfe flüchtiger Lösungsmittel, z. B. Benzin
J. D. RIEDEL A. G.	*E. P.* 246 182 [1925] (dtsch. Prior. 19 Januar 1925)	Naphthalin (+ H_2) oder Tetrahydronaphthalin; D: gewöhnlich; T: oberhalb 400°; K: Al_2O_3, ev. im Gemisch mit Metalloxyden. (Fraktion des Reaktionsprodukts unterhalb 200° soll als Motorbrennstoff verwendet werden)
SPILKER u. ZERBE bzw. GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG (U. KAFFER)	*E. P.* 277 974 [1927]	A: *C*-haltige Stoffe; D: erhöht (z. B. 50 bis 200 *Atm*); T: z. B. 50–200°; K: *J* oder *J*-Verbindungen
"	*E. P.* 279 055 [1927]	K: statt *J* oder *J*-Verbindungen wenig oder nicht dissoziierte *J*-Verbindungen zusammen mit Metallsalzen, welche die Dissoziation der *J*-Verbindungen bei Reaktionstemperaturen bewirken, z. B. Alkali- oder Erdalkalijodide + + Eisenalaun, $FeCl_3$, $CuSO_4$ u. s. w.
"	*E. P.* 279 410 [1927]	K: statt *J* oder *J*-Verbindungen andere Halogene oder ihre Verbindungen, ev. in Gemischen mit *J* u. s. w.; auch Rohgemische von Halogeniden aus Kaliablaugen
"	*E. P.* 302 912 [1928]	K: Restkohlen von der Hydrierung
STANDARD OIL DEVELOPMENT CO. bzw. HOWARD	*A. P.* 1 702 899 [1929]	Feste *C*-haltige Stoffe werden vor der Hydrierung, die in Ggw. von Katalysatoren, z. B. *Mo*-Verbindungen, ausgeführt werden kann, gemahlen und mit einem flüssigen KW-st-Öl und einer wässerigen Flüssigkeit angerührt, wobei die Hauptmenge der Asche durch das Wasser entfernt werden soll
STANDARD OIL DEVELOPMENT CO. bzw. HASLAM und RUSSELL	*E. P.* 304 301 [1928]	Öl und H_2 gehen zuerst durch eine Heizzone und dann in die Reaktionszone; Apparatur
STANDARD OIL DEVELOPMENT CO. bzw. E. M. CLARK	*E. P.* 304 796 [1929]	A: KW-st-Öle, z. B. Erdöle; D: nicht unter 50 *Atm.*; ev. Katalysatoren; Apparatur für Hydrierung und Destillation mit Vorrichtung zur kontinuierlichen Rückführung von gasförmigen und flüssigen Restprodukten in die Reaktionskammer
"	*E. P.* 304 797 [1929]	Leichte Fraktionen des A werden in einem Vordestill.-Stadium abgetrennt, Restöl wird hydriert und Hydrierungsprodukt in die Destillationsoperation eingebracht
SYNTHETIC AMMONIA & NITRATES LTD. bzw. RULE	*E. P.* 309 258 [1928]	Apparatur: vertikaler Turm, Einführung von H_2 und zu hydrierender Flüssigkeit unten, Vorrichtung zum Abführen der Hydrierungsprodukte oben
TERRISSE und DUFOUR	*E. P.* 305 981 [1928]	Hochsiedende KW-st werden in tiefsiedende übergeführt durch Behandeln mit H_2, Wassergas od. dgl. in Ggw. von $FeCl_2$; D: 5–40 *Atm.*; T: 200–500°
TRAUTMANN	*E. P.* 261 786 [1925]; *E. P.* 261 787 [1925]	Katalytische Hydrierung mit geschmolzenen Metallen (z. B. *Sn*) oder Legierungen oder Salzen als Katalysatoren, bei der diese in fein verteiltem Zustande in die Reaktionskammer hineingeschleudert werden
T. ULKE	*A. P.* 1 445 423 [1923]	Torf u. s. w. wird bei etwa 100 *Atm.* D und etwa 400° mit *Na*-Formiat behandelt und dieses regeneriert
WERSCHEN-WEISSENFELSER BRAUNKOHLEN A. G., A. FÜRTH und G. HILDENBRAND	*D. R. P.* 441 164 [1924]	Hydrierung organischer Verbindungen mit naszierendem H_2, bei der die zu hydrierenden Substanzen mit Wasserdampf bei nicht über 400° über aktive Kohle geleitet werden

G. Bugge

Kohlschwarz A und andere Marken (*Geigy*) und Z 5 *konz.* (*I. G.*) sind Mischungen basischer Farbstoffe für Baumwolle und Kunstseide, insbesondere für Jute, Kokos, Piassava, Sisal, Manila, Hanf, Stroh und Leder. *Ristenpart.*

Kokerei befaßt sich mit der Erzeugung von Koks aus Steinkohle, vorwiegend für metallurgische Zwecke. Man unterscheidet 2 Arten von Kokerei, einerseits die Flammofenkokerei, bei der lediglich Koks gewonnen wird, andererseits die Kokerei mit Gewinnung der Nebenerzeugnisse, auch Destillations- oder Teerkokerei genannt, bei welcher man neben dem Koks noch Teer, Ammoniak und Benzol darstellt und schließlich das erzeugte Gas als Leucht- oder als Kraftgas abgibt bzw. es durch Tiefkühlung in seine Bestandteile zerlegt und diese weiter verwertet.

Geschichtliches. Die Verkokung der Steinkohle ist seit mehr als 300 Jahren bekannt. Anfangs bezweckte man hauptsächlich das Entfernen des Schwefels aus der Kohle, weshalb man den Vorgang als „Abschwefeln" bezeichnete. Die Verkokung wurde bereits 1584 in Deutschland betrieben (SIMMERSBACH, *Glückauf* 1905, 875) und war um 1600 auch in England in Gebrauch; denn 1619 erhielt DUDLEY ein *E. P.* auf die Verwendung von Koks zum Eisenschmelzen (GALLOWAY, History of Coal Mining, London 1882). Die Gewinnung von Nebenerzeugnissen lernte man im gleichen Jahrhundert ebenfalls kennen; einem Deutschen, JOHANN JOACHIM BECHER, wurde nämlich zusammen mit HENRY SERLE das *E. P.* 214 vom 19. August 1681 auf die Darstellung von Pech und Teer durch trockene Destillation der Steinkohle erteilt. Man führte die Verkokung der Kohle anfänglich in Meilern aus, die nach Art der Holzkohlenmeiler, jedoch breiter und flacher, angelegt wurden. Ein solcher Meiler war 1,5 – 2 *m* hoch, enthielt 10 – 30 *t* großstückige Steinkohle und lieferte eine Koksausbeute von 60 – 65% (Abbildung s. KERL, Grundriß der allgemeinen Hüttenkunde, 2. Aufl., S. 123). Mit der Einbürgerung der Kokserzeugung, die in nennenswerter Weise erst im 18. Jahrhundert einsetzte, ging man wegen der Belästigung, die offene Meilerverkokung für die Umgebung bedeutete, dazu über, den Meilern eine feste Begrenzung aus Mauerwerk zu geben und sie schließlich völlig abzuschließen. Daraus entstanden die sog. Schaumburger Öfen, langgestreckte, rechteckige Kammern, die oben offen waren, wie Meiler mit Kokslösche zugedeckt und auch wie diese betrieben wurden (Abbildung s. KERL, S. 124). Die gleichzeitig erbauten, ganz geschlossenen Öfen mit gewölbter Decke, die einen kreisrunden oder gestreckten Querschnitt hatten, wurden in Deutschland als Burgunder Backöfen oder Backöfen schlechthin, in England und Amerika als Bienenkorböfen bezeichnet und sind in den letztgenannten Ländern noch heute anzutreffen. Sie haben eine oder mehrere Türen zum Entleeren und sind in der Decke mit einer Öffnung zum Füllen und einem Gasabzug versehen. Man heizt sie von innen mit Kohlenfeuer an, beschickt sie, sobald die Wände glühend sind, von oben her mit Kohle und leitet dann durch Kanäle im Mauerwerk Luft ein. Mit dieser verbrennen die entwickelten Gase und liefern die zum Verkoken erforderliche Wärme. Ist die Verkokung beendet, so öffnet man die Türen, zieht den Koks mit Haken heraus, löscht ihn ab und füllt die Kammer von neuem Da diese Öfen nicht die Erzielung hoher Temperaturen gestatten, eignen sie sich nur zum Verarbeiten leichtbackender Kohle. Sie fassen etwa 6 *t* Kohle, die zur Verkokung 3 Tage brauchen.

Neben den Backöfen benutzte man im 18. Jahrhundert auch Muffelöfen, die gleichzeitig zur Gewinnung des Teers eingerichtet waren. Nach GURLT (Die Bereitung der Steinkohlenbriketts, 1880) sollen sie von STAUF, den GOETHE 1771 in Duttweiler besuchte (Aus meinem Leben, 10. Buch), zuerst angegeben worden sein. DE GENSANNE (Traité de la fonte des mines, Paris 1770) beschreibt derartige Öfen, die 1768 in Sulzbach bei Saarbrücken in Betrieb waren. Man gab ihren Gebrauch aber wieder auf und unterließ die Gewinnung der Nebenerzeugnisse, die nunmehr fast 100 Jahre ruhte. Das Interesse wandte sich vielmehr der Aufgabe zu, heißgehende Öfen für schwerbackende Kohle zu bauen. Um dieses Ziel zu erreichen, benutzte man als Verkokungsraum schmale Kammern, die wie Retorten von außen her geheizt wurden. Als Brennstoff verwendete man die im Ofen selbst erzeugten Gase, indem man sie in Zügen, die um die Kammern herumgeführt waren, verbrannte. Der erste Ofen dieser Art, von APPOLT 1854 angegeben, hatte senkrecht stehende Kammern von 5 *m* Höhe und 0,43 × 1,26 *m* Grundfläche, die von oben gefüllt und durch Öffnen des als eiserne Klappe ausgebildeten Bodens entleert wurden. Die einzelne Kammer faßte 1,2 – 1,4 *t* Kohle. Ungefähr gleichzeitig entstand der Koksofen von SMET mit waagrecht liegenden Kammern von 6 – 7 *m* Länge, 1,1 bis 1,2 *m* Breite. Die Destillationsgase traten oben aus der Kammer aus, verbrannten mit Luft in 2 waagrechten, durch eine Zunge voneinander getrennten Zügen, die an den Wänden zwischen je 2 Kammern entlang geführt waren, durchzogen darauf 2 Sohlkanäle und entwichen in den Kamin. Einen wesentlichen Fortschritt für die Kokereitechnik bedeutete der in den Sechzigerjahren des vorigen Jahrhunderts eingeführte Ofen von FRANÇOIS REXROTH, welcher ebenfalls waagrecht liegende Kammern, jedoch mit senkrechten Heizzügen, besaß. Die Gase traten durch 14 Öffnungen aus der Kammer aus und fielen, mit Luft verbrennend, in 14 senkrechten Zügen zum Sohlkanal abwärts, von dem aus sie in den Kamin gelangten. Diese Öfen, die für leicht backende Kohle 0,9 *m*, für schwer backende 0,6 *m* Kammerbreite hatten, wurden von COPPÉE weiter ausgebildet und erlangten eine außerordentliche Verbreitung. Sie stellen die Grundform der heute gebräuchlichen Öfen dar.

Die Fortschritte im Ofenbau hatten für die Wahl des Rohstoffs, der Kohle, größte Bedeutung. Während man in den Kohlenmeilern nur leicht backende Kohle in großen Stücken verkoken konnte, gestatteten die Öfen mit fester Begrenzung schon die Verarbeitung von Kleinkohle, und in den heißgehenden COPPÉE-Öfen war es möglich, auch schwerbackende Kokskohle zu verarbeiten; immerhin

beschränkte sich die Verkokung lediglich auf kurzflammige Backkohle; die eigentliche Kokskohle, die langflammigen Sandkohlen und Sinterkohlen sowie die anthrazitischen Kohlen lieferten auch in den heißgehenden Öfen entweder gar keinen zusammenhängenden oder sehr rissigen, wenig festen Koks. In den Siebziger- und Achtzigerjahren des vorigen Jahrhunderts wurden dann Versuche zur Verdichtung der Kohle vor dem Verkoken vorgenommen (LÜRMANN, KOSMANN, SACHSE, RITTER V. MERTENS, BAUMGARTNER, QUAGLIO), die dazu führten, daß man heute gewisse Kohlensorten, insbesondere backende Sinterkohlen, vor dem Einbringen in den Koksofen durch maschinelles Stampfen fest zusammengepreßt. Das Verfahren ist außerordentlich verbreitet, besonders in Schlesien und im Saargebiet. Durch seine Einführung ist der Kreis der Kokskohlen sehr erweitert worden. Hierzu hat neben dem Stampfen auch das Mischen magerer Staubkohlen mit sehr gasreichen Backkohlen, das heute ebenfalls sehr verbreitet ist, viel beigetragen.

Um die Mitte des vorigen Jahrhunderts trat man von neuem an die Aufgabe heran, die Nebenerzeugnisse der Verkokung, Teer und Ammoniak, zu gewinnen. Das Verdienst, diese Arbeiten wieder aufgenommen zu haben, gebührt dem Franzosen KNAB, der 1856 die ersten Versuche in Commentry vornahm und zusammen mit HAUPART und CARVÈS 88 Öfen mit Gewinnung der Nebenerzeugnisse in St. Etienne errichtete. 1873 entstand eine solche Anlage in Bessèges, 1879 in Terrenoire (HAARMANN, *Glückauf* 1906, Nr. 13 und 14; HÜSSENER, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* 1882, 254). Die Arbeiten nahmen jedoch erst einen erfolgreichen Fortgang, als HÜSSENER, Gelsenkirchen, 1881 den CARVÈS-Ofen verbesserte und in Deutschland einführte. Ungefähr gleichzeitig nahm man die Teerkokerei auch in Oberschlesien (Gleiwitz und Friedenshütte), 1882 im Saargebiet (Grube Heinitz) und 1884 in Niederschlesien (Waldenburg) auf; doch ist ihre ausgiebige Durchbildung vornehmlich HÜSSENER und der von ihm gegründeten A.-G. FÜR KOHLENDESTILLATION zu danken. Sehr große Verdienste hat sich auch C. OTTO erworben, der gemeinsam mit HOFFMANN besonders die Wiedergewinnung der Wärme aus den heißen Abgasen durch Einführung der Regenerativöfen ausbildete. 1884 gab DARBY das Verfahren zur Gewinnung des Benzols aus den Koksofengasen bekannt; es war aber wieder ein Deutscher, BRUNCK, der diesen Gedanken in die Praxis umsetzte und 1887 die erste derartige Anlage auf Zeche Kaiserstuhl errichtete. Die Teerkokerei bürgerte sich in Deutschland sehr schnell ein. Im Ruhrgebiet waren 1894 schon 11 Anlagen mit 678 Öfen in Betrieb, und 10 Jahre später zählte man daselbst bereits 5844 Öfen mit Gewinnung der Nebenerzeugnisse. Um die gleiche Zeit bestanden in ganz Deutschland 10 199 Flammöfen und 9110 Teeröfen. In letzteren wurden 57,4% der ganzen Kokserzeugung hergestellt. 1925 waren bereits 98,6% der deutschen Koksöfen mit Nebenproduktengewinnung ausgestattet. Eine ähnliche Entwicklung finden wir im Auslande. Die Koksöfen selbst wurden allmählich für steigende Leistungen gebaut; man ging zu Kammerlängen bis 13 *m*, zu Kammerhöhen bis 6 *m* über, bei möglichst geringen Breiten von etwa 450 *mm*. Die tägliche Leistung der größten Öfen beträgt 50 *t* Koks. Um so große Einheiten in der erforderlichen Weise gleichmäßig zu beheizen, schlagt man verschiedene Wege ein, wodurch im wesentlichen die Unterschiede der Ofenbauarten bedingt sind.

Auf die wirtschaftliche Verwendung des Koksofengases, die um die Jahrhundertwende einsetzte, kommen wir später zurück.

Literatur: GLUUD, Handbuch der Kokerei. Halle (Saale) 1927. — Über die modernsten Kokereien vgl. W. GOLLMER, Kokereiausschuß, Ber. 32, *Stahl und Eisen* **1929**, 129 ff., *Glückauf* **1929**, 108.

Verkokung. Der ursprüngliche Zweck des Verkokens war, den Schwefelgehalt zu verringern. Doch zeigte es sich, daß damit mehrere andere Vorzüge verbunden sind. Der Koks ist im Gegensatz zu vielen Kohlen unschmelzbar und sehr fest, erträgt daher einen weit höheren Druck als die Kohle, was für den Hochofenbetrieb sehr wichtig ist. Rohe Kohle entwickelt beim Verbrennen unangenehm riechende Gase, Rauch und Ruß, während Koks rauch- und rußlos verbrennt. Das Schmelzen und Backen der rohen Kohle stört den Gang des Hochofens sehr, indem es das gleichmäßige Absinken der Beschickung hindert. Beim Koks tritt derartiges nicht auf, daher geht die Beschickung gleichmäßig nieder und behält ihre Durchlässigkeit bis zum Schluß. Endlich lassen sich durch Verbrennung von Koks höhere Temperaturen als mit Kohle erreichen, da der Koks weit mehr Kohlenstoff als die Kohle enthält und einen konzentrierteren Brennstoff als diese darstellt. Vor der Kohle hat der Koks also die Vorzüge des geringeren Schwefelgehalts, der Unschmelzbarkeit, der höheren Festigkeit, des rauchfreien Verbrennens und der größeren Kohlenstoffkonzentration.

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt gesagt wurde, werden als Rohstoff der Kokerei in erster Linie kurzflammige Backkohlen, die eigentlichen Koks- oder Fettkohlen, benutzt; daneben kommen auch die geologisch jüngeren, gewöhnlichen Backkohlen (Schmiedekohlen) und die langflammigen Backkohlen (Gaskohlen und Gasflammkohlen) zur Anwendung. Die mageren Sandkohlen und anthrazitischen Kohlen können nur als Zusatz zu den Backkohlen, aber nie für sich allein verwendet werden. Nach ihrem geologischen Alter geordnet, weisen diese Kohlen folgende Mengen ihrer Hauptbestandteile in Hundertteilen auf:

Kohlenart	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff und Stickstoff	Entgasungs-rückstand	Flüchtige Bestandteile
Langflammige Sandkohle . .	75–80	5,5–4,5	19 5–15,5	50–60	50–40
Langflammige Backkohle . .	80–85	5,8–5,0	14,2–10,0	60–68	40–32
Gewöhnliche Backkohle .	84–89	5,0–5,5	11,0–5,5	68–74	32–26
Kurzflammige Backkohle . .	88–91	5,5–3,5	6,5–4,5	74–82	26–18
Anthrazitische Kohle	90–95	4,5–2,0	5,5–3,0	82–92	18–8

Die Backkohlen, welche stets den alleinigen oder Hauptbestandteil der Beschickung der Koksöfen bilden, besitzen, wie ihr Name sagt, als hervorstechendste Eigenschaft die Backfähigkeit. Man versteht darunter die Eigenschaft der Kohle, in der Hitze zusammenzubacken und einen zusammenhängenden, festen Entgasungsrückstand, den Koks, zu geben. Eine damit im Zusammenhang stehende Erscheinung ist das Blähen oder Treiben der Kohlen bei der Verkokung. Man versteht darunter das Auftreten eines lockeren, stark aufgetriebenen Kokses. Als Blähen definiert man nach DAMM (Kokereiausschuß, Ber. Nr. 30) die Volumvermehrung bei der Verkokung, als Treiben den durch die gleichen Kräfte bewirkten (vorübergehenden) Treibdruck, wenn die Volumvergrößerung behindert wird. Von den zahlreichen Arbeiten, die eine Erklärung für das Backen und Blähen zu finden suchten, wollen wir nur auf die von FISCHER und seinen Mitarbeitern eingehen. Sie zeigten, daß man durch Druckextraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln aus der Kohle Bestandteile ausziehen kann, die sich in einen festen und einen öligen Anteil trennen lassen. Dieser, das sog. Ölbitumen, steht in enger Beziehung zur Backfähigkeit, da die Kohle durch die Extraktion das Backvermögen einbüßt, es aber wiedergewinnt, wenn das Ölbitumen nachträglich der Kohle wieder zugemischt wird. Das in der Wärme unter Gasentwicklung zersetzliche Festbitumen ist Träger des Treibvermögens, das jedoch nur zur Auswirkung gelangt, falls der Zersetzungspunkt des Festbitumens mit dem Erweichungspunkt der Kohlen zusammenfällt.

Literatur über das Backen und Blähen der Kohle. SIEPMANN, *Ztschr. Berg-, Hütten-Sal.* **1891**, 26. – BOUDOUARD, *Chem.-Ztg.* **1908**, 1243; *Compt. rend. Acad. Sciences* **1909**, 348. – LEWES, Progr. Age **1911**, 1030 – BURGESS und WHEELER, *Journ. chem. Soc. London* **1911**, 649. – HEMPEL und LIERG, *Ztschr. angew Chem* **1911**, 2044. – CLARK und WHEELER, *Proceed. Chem. Soc.* **1913**, 250. – DONATH, *Stahl u. Eisen* **1914**, 60. – VIGNON, *Chem.-Ztg.* **1914**, 1101. – FISCHER und GLUUD, *B* **1916**, 1460, 1472. – JONES und WHEELER, *Journ. chem. Soc. London* **1916**, 707. – PARR und OLIN, Univ. of Illinois Bull. 60. – FISCHER und GLUUD, Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle I, 54, 64; III, 13. – LIERG, *Ztschr. angew. Chem.* **1922**, 35. – FISCHER, BROCHE und STRAUCH, *Brennstoff-Chem.* **1924**, 299; **1925**, 33. – BONE, *Journ. Soc. chem. Ind.* **1926**, 646. – MOTT, ebenda **1926**, 737; *Fuel* **1927**, 217. – QUARENDON, *Journ. Soc. chem. Ind.* **1926**, 468, 483. – AUDIBERT, Journ. des Usines à Gaz **1929**, 197. – AGDE und VON LYNCKER, Von den Kohlen und den Mineralolen **1928**, 132. – BERL und SCHILDWÄCHTER, *Brennstoff-Chem* **1928**, 121. – KÜHLWEIN, *Glückauf* **1929**, 395. – PIETERS, Het Gas **1929**, 219, 310.

Das Backen oder Koken der Kohle tritt nur dann ein, wenn die Erhitzung schnell genug erfolgt. Beim langsamen Erhitzen schwelt die Kohle langsam ab und hinterläßt einen pulverigen, leichtverbrennlichen, kohligen Rückstand. Von diesem Verhalten macht man Gebrauch beim Bestimmen der Asche in Backkohlen. Man erzielt die schnelle Erhitzung durch Einbringen der feuchten Kohle in hocherhitzte Gefäße. Diejenige Kohle, welche die heißen Wände berührt, verkokt sofort, und die dabei entstehenden Wasser- und Teerdämpfe werden in der anstoßenden, kalten Kohleschicht verdichtet. Dadurch bildet sich zwischen dem bereits entstandenen Koks und der unveränderten Kohle eine Trennungswand aus kokender, schmelzender Kohle, die mit Dickteer vermischt ist. Sie wird als „Verkokungsnaht“ bezeichnet und hat gewöhnlich eine Dicke von 1,5–4 *cm*. Ihre Dicke ist umso größer, je breiter der Kohlekuchen ist. Mit fortschreitender Verkokung rücken die beiden Verkokungsnähte von den beiden Wänden her nach der Mitte vor und treffen sich schließlich in dieser, womit jedoch die Verkokung nicht beendet ist, da es noch einige Zeit dauert, bis die Gase aus der Teernaht völlig ausgetrieben sind. Während man früher annahm, daß die Verkokungsnähte gasundurchlässig seien, hat man in

den letzten Jahren gezeigt, daß dies nicht der Fall ist. Entsprechend diesen Ansichten glaubte man früher (SIMMERSBACH, LEWES), daß die Gase durch den bereits gebildeten heißen Koks zu den Kammerwänden ziehen und an diesen hochströmen. Doch wiesen HILGENSTOCK (A. THAU, *Glückauf* **1925**, 494) und BIDDULF-SMITH darauf hin, daß die Gase wahrscheinlich nach der Kammermitte strömen und durch die kalten Kohlen aufsteigen. DAMM (l. c) vertritt neuerdings wieder die ältere Auffassung, indem er die Verkokungsnaht mit der plastischen Zone identifiziert; die Hauptgasentwicklung erfolgt zwischen dieser und der Ofenwand, weil nur so die sekundaren Zersetzungen zu erklären seien, die in der kalten Kohlenschicht nicht auftreten können. Der ausgegaste Kokskuchen besteht aus 2 Hälften, die durch die von oben nach unten gehende Naht in ihrer ganzen Länge getrennt sind. Über das Fortschreiten der Temperatur im Kohlekuchen hat HILGENSTOCK (*Journ. f. Gasbel.* **1902**, 617) interessante Untersuchungen gemacht, deren Hauptergebnis in dem Schaubild Abb. 230 wiedergegeben ist. Rechts von ihm ist eine Koksofenkammer im Schnitt dargestellt. An den darin vermerkten Punkten 1—6 wurden die Temperaturkurven

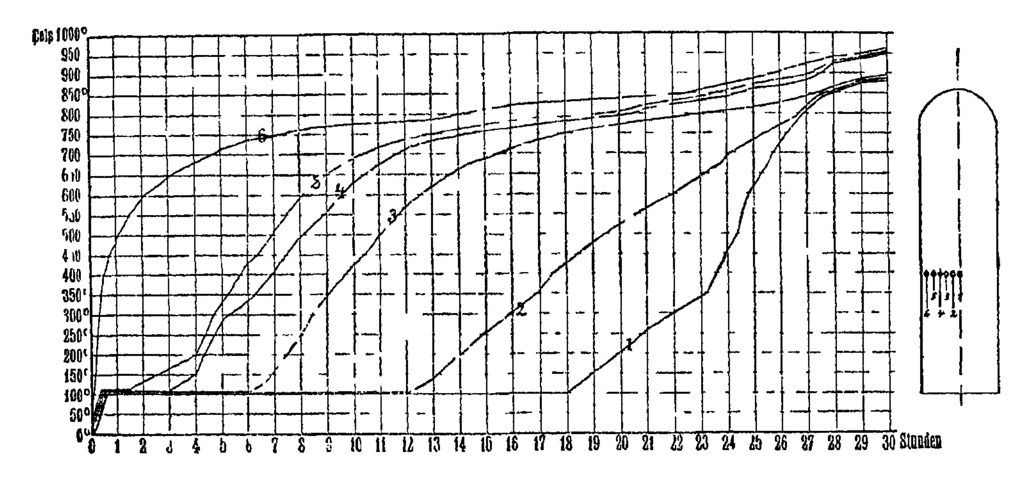


Abb. 230 Temperatur der Kokskuchen wahrend der Garungsperiode.

während der ganzen Verkokungsdauer aufgenommen und ergaben die hier dargestellten Schaulinien. Man sieht, daß die Temperatur der die Wand berührenden Kohleschicht (Linie 6) sogleich steil ansteigt und bereits nach einer Stunde 500° erreicht; die Schmelzung der Kohle ist dann schon eingetreten. Alle übrigen Punkte 1—5 bleiben mehr oder weniger lange, je nach ihrer Entfernung von der Wand, auf 100°; sobald sich die Temperatur aber darüber erhebt, steigt sie sehr schnell an, was eher als Beweis für die Ansicht von DAMM aufgefaßt werden kann. HILGENSTOCK weist ausdrücklich darauf hin, daß dieser plötzliche Anstieg lediglich durch die Verkokungsnaht und ihre Verschiebung bedingt ist und daß darauf die Möglichkeit der Verkokung beruht. Wäre die Naht nicht vorhanden und stiege infolgedessen die Temperatur allmählich an, so würde die Kohle zwar entgast, doch träte keine Koksbildung ein. Man sieht daraus, welch große Rolle die Feuchtigkeit der Kokskohle spielt; denn sie ruft durch ihre kühlende Wirkung in erster Linie die Bildung der Verkokungsnaht hervor. SCHNIEWINDT (Trans. of the Americ. Inst. of Mining. Engineers **33**, 776) hat in ähnlicher Weise wie HILGENSTOCK Temperaturkurven im kokenden Kuchen aus trockener Kohle aufgenommen und festgestellt, daß sie viel gestreckter waren als die von feuchter Kohle. Von wirklicher Trockenheit kann ja allerdings niemals die Rede sein, da bei der Verkokung stets Wasser gebildet wird, dessen Dämpfe sich im Kern niederschlagen und diesen anfeuchten. Daher nimmt auch die Feuchtigkeit des Kernes in den ersten Stunden

der Destillation stets zu. So viel ist jedenfalls jedem Kokereifachmann bekannt, daß der Koks umso besser ausfällt, je feuchter die Einsatzkohle ist, vorausgesetzt, daß die Öfen heiß genug gehen.

Die Schmelzung der Kohle und die Austreibung der flüchtigen Bestandteile bis zum Erstarren der Schmelze, also die eigentliche Verkokung, ist bei 600° bereits vollendet; doch hat damit der Vorgang noch nicht sein Ende erreicht; denn nunmehr tritt unter dem Einfluß der steigenden Temperatur die Entgasung des entstandenen Kokses ein. Der Wasserdampf geht zum geringen Teil in Wassergas über, indem er gleichzeitig mit dem Stickstoff des Koks Ammoniak bildet; aus den flüchtigen Stickstoffverbindungen entstehen Ammoniak, Pyridin und höhere Basen;

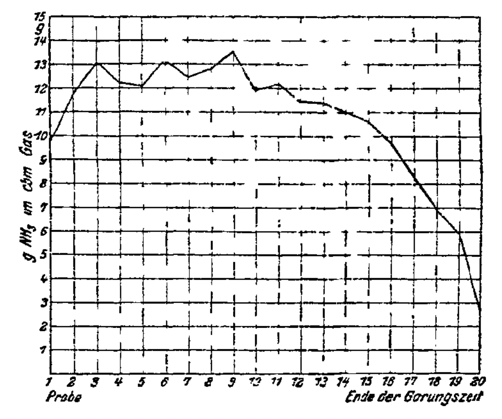


Abb 232. Teerentwicklung während der Verkokung.

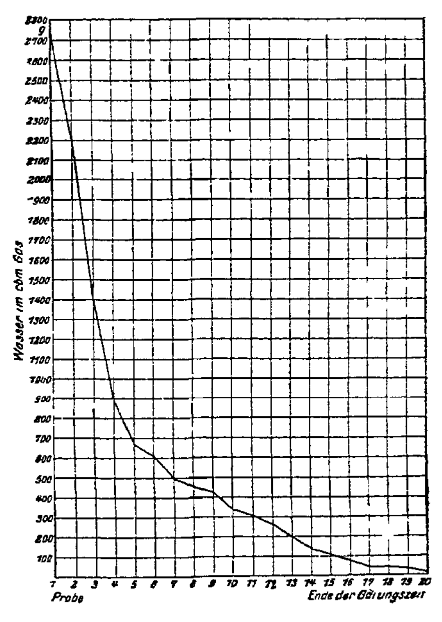


Abb. 231. Wasserentwicklung wahrend der Verkokung.

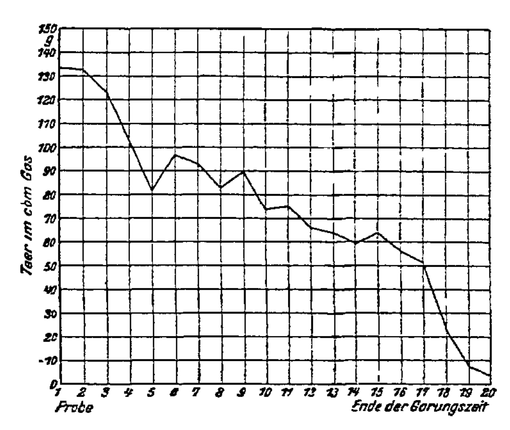


Abb. 233. Ammoniakentwicklung während der Verkokung.

die hochmolekularen, primär gebildeten Kohlenwasserstoffe scheiden Kohlenstoff und Wasserstoff ab — was nur in den heißeren Zonen möglich ist, so daß darin wieder ein Beweis gesehen werden kann, daß die Entgasungsprodukte in der Kammer von innen nach außen ziehen — und verwandeln sich in aromatische Kohlenwasserstoffe, Methan, Äthan und Wasserstoff; schließlich unterliegt noch ein Teil des Ammoniaks der Umbildung in Cyan, und von den Schwefelverbindungen geht einiges in Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff über. So erhalten wir als Endergebnis an Gasen wenig Äthylenkohlenwasserstoffe neben viel Methan, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickstoff und etwas Kohlendioxyd, Ammoniak, Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff und in Dampfform Wasser, Benzol und seine Homologen nebst dem unendlichen Gemisch aromatischer Verbindungen, das wir als Steinkohlenteer bezeichnen. Die Menge der leicht zersetzlichen Verbindungen Wasser, Teer, schwere Kohlenwasserstoffe, Ammoniak und Schwefelwasserstoff fällt mit der Dauer der Vergasung, wie die Schaubilder Abb. 231 für Wasser, Abb. 232 für Teer und Abb. 233 für Ammoniak

(SIMMERSBACH, Kokschemie) zeigen; ebenso fällt der Heizwert des Gases und das *spez. Gew.* Dagegen steigt mit der Vergasungsdauer die Menge des Wasserstoffs, Cyanwasserstoffs und Schwefelkohlenstoffs (SCHMIDT, *Journ. f. Gasbel.* **1899**, 244; J. BRONN, Von den Kohlen und den Mineralölen **1929**, 7). Zum Schluß tritt an brennbaren Gasen fast nur noch Wasserstoff (etwa 80%iger) auf, der beim Öffnen der Schaulöcher des Ofens ohne sichtbare Flamme verbrennt. Man sieht dann den Verkokungsvorgang als beendet an und stößt nunmehr den Kokskuchen aus.

Während der eigentlichen Verkokung tritt gewöhnlich zunächst eine gewisse Volumenvermehrung des Einsatzes ein, die bei etwa 600° ihren höchsten Stand erreicht und dann wieder zurückgeht, derart, daß der Kokskuchen einen geringeren Raum als die ursprüngliche Kohle einnimmt. Je leichtflüssiger und gasreicher die Kohle ist, umso stärker ist ihre Schwindung. Strengflüssige Kohlen zeigen nicht selten ein Quellungsvermögen als Folge des Aufblähens der zähen Schmelze durch das entweichende Gas. Bei solchen Kohlen hat die Verkokung eine dauernde Volumenvermehrung zur Folge. Durch Stampfen der Kohle verringert man ihre Raumbeanspruchung um etwa 25%, und um den gleichen Betrag wird der Koks dichter. Gleichzeitig erleichtert das Stampfen das Backen der Kohle infolge der engen Berührung der Teilchen ganz wesentlich; als Bindemittel dient dabei die Feuchtigkeit. KOPPERS (*Stahl u. Eisen* **1914**, I, 585) empfiehlt, gasreiche Kohlen zum Beseitigen der Schwindung mit Magerkohlen zu mischen, das Gemisch zu mahlen und zu stampfen und es dann in weniger heißen Öfen langsam zu verkoken. Magere, zum Blähen neigende Kohle soll man dagegen mit Fettkohle mischen und in sehr heiß gehenden Öfen schnell verkoken. Nach KOPPERS Ansicht leidet die Güte des Koks, wenn man die Öfen längere Zeit gar stehen läßt, während hierdurch nach SIMMERSBACH der Koks härter werden soll.

Die Garungszeit einer Ofenladung dauert bei älteren Öfen 24 oder 48^h bei modernen Öfen beträgt sie jetzt der Kammerbreite, dem Ofensystem und der Eigenart der Kokskohle entsprechend $12-28^h$. Die Garungszeit wächst mit der Kammerbreite und dem Wassergehalt der Kohlen. Nach PEISCHER (*Stahl u. Eisen* **1925**, 224) betrugen die Garungszeiten an zwei Anlagen, die sich lediglich durch die Kammerbreite unterscheiden:

bei 500 *mm* Kammerbreite	$23,5-23,75^h$
„ 350 „ „	$11,5-11,75$ „

Zu ähnlichen Ergebnissen kommt RÜHL (*Glückauf* **1922**, 1690).

Nach KOPPERS (Mitteilungen **1921**, H. 2, S. 30) verlängert sich die Garungszeit um 1^h, wenn der Wassergehalt um 2% steigt.

Die Verkokungsgeschwindigkeit beträgt stündlich $1-1^1/_2$ *cm*, während sie bei Gasretorten etwa 2,5 *cm* erreicht.

Der Wärmeverbrauch zum Verkoken von Kohle setzt sich nach LIEBEN (*Brennstoff-Chem.* **1922**, 20) aus folgenden Beträgen zusammen:

Strahlung und Leitung	40 *Kcal/kg*	für Kohle mit 10% Wasser
Wasserverdampfung	100 „	
Kokswärme	270 „	
Gaswärme	75 „	
Kaminverluste	145 „	
	630 *Kcal.*	

Bei modernen Koksöfen rechnet man mit rund 500 *Kcal.* je 1 *kg* Rohkohle; jedoch ist dieser Wert nur ein Anhaltspunkt, da er sowohl von der Endtemperatur der Verkokung als auch von der Kohle abhängt; er vermehrt oder vermindert sich um die Spaltungswärme (Entgasungs-, Verkokungswärme) der Kohle, je nachdem, ob die Zersetzung endotherm oder exotherm verläuft. Da nach den bisherigen Untersuchungen (STRACHE und GRAU, *Brennstoff-Chem.* **1921**, 27; STRACHE und FROHN, *Brennstoff-Chem.* **1922**, 337; DAVIS, PLACE und EDEBURN, *Fuel* **1925**, 286;

TERRES und WOLTER, *Gas- und Wasserfach* **1927**, 1ff.; TERRES und MEIER, *Gas- und Wasserfach* **1928**, 457ff.; TERRES, ebenda **1929**, 361) die Kohlen verschiedene Wärmetönungen zeigen, läßt sich der Wärmeverbrauch eines Ofens nicht ohne genaue Kenntnis der Kohle angeben.

Weitere Literatur betreffend Kokskohle: HANNACK, *Stahl u. Eisen* **1907**, I, 358; THAU, *Iron Coal and Trades Review* **1911**, 436; *Glückauf* **1914**, 1560; CATLETT, Bull. of the Amer. Inst. of Min. Eng. **1911**, 901; HULTMAN und HALLBÄK, Bih. till Jernkont. Ann. **1911** 9; KORTEN, *Stahl u. Eisen* **1914**, I, 269; SIMMERSBACH, ebenda, **1916**, II, 884; FOERSTER, *Brennstoff-Chem.* **1921**, 33, 65; FOERSTER und HÜNERBEIN, ebenda, **1923**, 369; ROSE, *Fuel* **1926**, 562; **1927**, 41, 84; DAMM, *Glückauf* 1928, 1073, 1105; SIMMERSBACH-SCHNEIDER, Kokschemie, Berlin 1930. – Verkokung: SIMMERSBACH, *Stahl u. Eisen* **1904**, 446; **1914**, I, 108; SHORT, *Iron and Coal Trades Review* **1907**, 219; BURY, *Journ. f. Gasbel.* **1907**, 1042; Coll. Guard. **1911**, 476; BERTHOLD, *Journ. f. Gasbel.* **1908**, 628; HINRICHSEN und TACZACK, *Stahl u. Eisen* 1908, II, 1277; MEURER, ebenda, **1909**, I, 292; SAY, Bull. de la Soc. des Mines **1909**, 75; CARPENTER und LINDER, *Journ. Gaslight* **1910**, 191; HEMPEL und LIERG, *Ztschr. angew. Chem.* **1911**, 2044; LEWIS, *Journ. Gaslight* **1911**, 687; CAMPREDON, Echo des Mines, 29. November **1906**; LESSING, *Stahl u Eisen* **1913**, II, 1325; KOPPERS, ebenda, **1914**, I, 585; BINDER, Feuerungstechnik **1914**, 294; OTTO, *Stahl u. Eisen* **1915**, 477; SIMMERSBACH und ZIEM, ebenda, **1915**, II, 1122; LOMAX, *Iron Age* **1915**, 1116; SCHMIDT, *Glückauf* **1927**, 365; MEYER, *Braunkohlenarch.* **1927**, Nr. 18/19, 1; THOMAS, *Gas Journ.* **181**, 482; LITINSKY, Am. Gas Journ. **128**, 44; SCHUFTAN, Von den Kohlen und den Mineralölen **1928**, 198; DAMM, Kokereiausschuß, Ber. Nr 33; HOCK, Kokereiwesen. Dresden und Leipzig 1930.

Die Vorbereitung der Kohle für die Verkokung erstreckt sich im allgemeinen auf die trockene Separation und die Kohlenwäsche einschließlich der Zerkleinerung, derart, daß nur gewaschene Feinkohlen zur Verarbeitung kommen. Als weitere Hilfsmittel zur Erzielung eines guten Kokses nannten wir bereits das Mischen und Stampfen. Man hat ferner verschiedene Vorschläge gemacht, um den Bereich der „Kokskohlen" auch auf solche Sorten zu erstrecken, die sich als solche zur Verkokung nicht eignen. Die Verfahren haben sich jedoch nicht eingebürgert. Das gleiche gilt auch für die Methoden zur Verringerung des Schwefelgehaltes von Koks.

D. R. P. betreffend die Verwendung von Kohlen, die an sich zur Verkokung nicht geeignet sind: 161 950, 182 617, 283 062, 283 132, 317 120, 341 380.

D. R. P. betreffend die Verringerung des Schwefelgehaltes von Koks: 216 684, 233 892, 261 361, 270 573, 274 853, 279 817.

Die gewaschenen Kohlen sind naturgemäß feuchter als ungewaschene Kohlen. Wenngleich ein größerer Wassergehalt der Kohle — wie bereits erwähnt — manche Vorteile in sich birgt, bringt er doch betriebliche Nachteile (Verlängerung der Garzeit, stärkerer Wärmeaufwand für Feuchtigkeitsverdampfung, Vermehrung und Verdünnung des Gaswassers), weshalb man der Entwässerung der Kohlen große Aufmerksamkeit schenkt. Die Entwässerung erfolgt entweder thermisch, womöglich mittels billiger Abwärme, oder mechanisch durch Ausschleudern (MÜLLER, Von den Kohlen und den Mineralölen, S. 3. Berlin 1928).

Die Koksöfen. Bereits im geschichtlichen Teil wurde ausgeführt, daß 2 Arten von Öfen zu unterscheiden sind. Zur ersten gehören die Flammöfen, in denen nur Koks gewonnen wird, zur anderen die Öfen mit Gewinnung der Nebenerzeugnisse, auch Teer- oder Destillationsöfen genannt, bei denen neben dem Koks noch Teer, Ammoniak, Benzol und Gas, gegebenfalls auch Cyan und Schwefel, gewonnen werden. Beide sind in ihrem Bau einander sehr ähnlich. Ihre Verkokungsräume, die Kokskammern, haben die Gestalt rechteckiger Prismen mit waagrechter Achse und sind oben überwölbt. Nach der Entladeseite sind die Kammern erweitert, um das Ausstoßen des Kokses zu erleichtern. Die Heizung geschieht von beiden Seiten aus, selten auch von der Sohle und nie von der Decke her. Man vereinigt gewöhnlich 30 und mehr solcher Öfen zu einer „Batterie" und gibt ihnen einen gemeinsamen Abhitzekanal und Schornstein. Die Füllung der Kammern geschieht entweder von oben her durch Wagen mit Untenentleerung oder von der Seite durch Einschieben gestampfter Kohlekuchen. Zum Entleeren bedient man sich einer Koksausdrückmaschine. Der grundsätzliche Unterschied zwischen beiden Ofenarten liegt in der Ableitung der flüchtigen Destillations-

erzeugnisse. Bei den Flammöfen treten diese aus der Kokskammer unmittelbar in die Heizzüge ein und verbrennen in ihnen; bei den Teeröfen werden die flüchtigen Destillationserzeugnisse durch Rohrleitungen abgeführt, gekühlt und gereinigt, und nur der gasförmige Anteil kehrt zu den Öfen zurück, wenn diese damit beheizt werden.

Einer der am meisten verbreiteten Flammofen, der COPPÉE-Ofen, ist in den Abb. 234, 235 und 236 im Querschnitt, waagrechten Schnitt und Längsschnitt durch eine Batterie dargestellt (nach LEDEBUR, Handbuch der Eisenhüttenkunde, Leipzig 1894).

Abb. 234 COPPÉE-Ofen Querschnitt

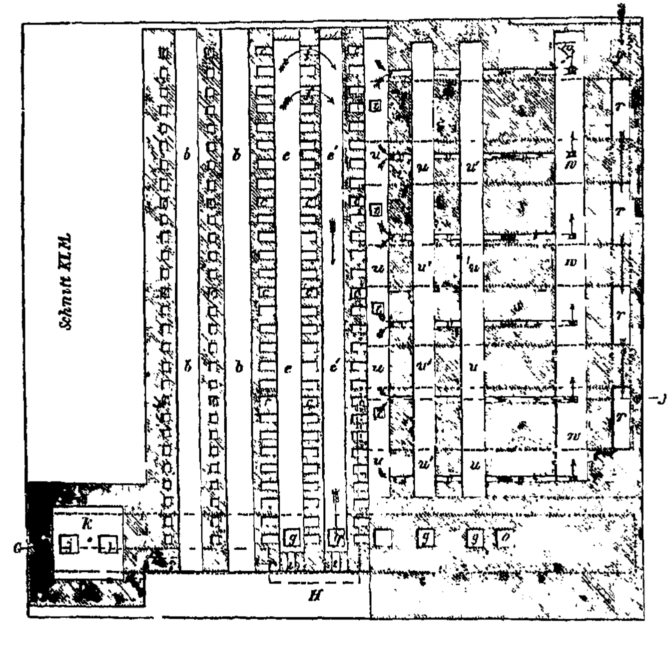


Abb 235. COPPÉE-Ofen Waagrechter Schnitt

Die Destillationserzeugnisse treten aus den Kokskammern *b* durch 28–30 Öffnungen, die gleichmäßig am Gewölbeansatz verteilt sind, in die senkrechten Feuerzüge *c* ein, verbrennen hier mit Luft, die von obenher durch regelbare Röhren *d* eintritt, ziehen dann mit den Feuergasen des Nachbarofens vereinigt durch den Sohlkanal *e*, durchstreichen darauf den Sohlkanal des zweiten Ofens und gelangen dann durch regelbare Öffnungen *g* in den gemeinsamen Abhitzekanal *h*, der sie durch Schlitze *j* in den Schornstein *k* entläßt. Da bei diesen Öfen die Sohle ziemlich stark beheizt wird, ist im Grundmauerwerk zum Zweck der Schonung ein Netzwerk von Kühlkanälen untergebracht. Durch die Öffnungen *q* (Abb 234, 235) zieht frische Luft in die Kanäle *r*, gelangt durch *s s* und *t t* in die Kühlkanäle *u u* und zieht durch *w* und *x* wieder ins Freie. Da die Gase nur auf einer (der linken) Seite aus den Kokskammern in die Feuerzüge treten, muß man an dem rechts gelegenen Endofen besondere Vorkehrungen zur Beheizung der rechten Seite treffen. Dafür sind 2 waagrechte Züge *m n* angebracht, die von den Feuergasen des Sohlkanals *e* beheizt werden. Die Gase ziehen dann durch *o* zum Sammelkanal *h*. Die Kokskammern sind in der Decke mit 3 Füllöchern *a* versehen, die mit Deckeln verschlossen werden. Vor die Kammerenden setzt man ausgemauerte Türen, die mit Lehm verschmiert und gedichtet werden. Zum Füllen läßt man bei geschlossenen Türen die Kohle durch die Füllöcher einströmen und ebnet sie mit Kratzstangen ein, die durch die Schauluken der Türen eingeführt werden.

Dieses eine Beispiel mag für die Flammöfen genügen, da die gebräuchlichen Bauarten wenig voneinander abweichen und die Zahl der Flammöfen von Jahr zu Jahr mehr zurückgeht.

D. R. P. auf Flammöfen: WINTZEK 2005, 26131, DR C OTTO & COMP. 7054, 10280, 13156, 37062, 52206, CHAMBERS 13434, 31169; SCHAFFER & JAGER 13425; LÜRMANN 15512, 16741, 17661, 20205; SEMET und SOLVAY 18935, HILTAWSKI 21455, SACHSE 22111, 30021, 32200; WITTENBERG 26132; BRZEZOWSKI 29228; STRÖHMER 46595; DILLA 53860; FROMONT 54156; BERRES & REITER

55064; COLLIN 76634, 80820, 144390, PEITZ 81660; STINNES 88389; NEINHAUS 94016, LEITER 164662; PORTMANN 207843; BLAIR 229967; MULLER & BERTHOLD 282882, ROSCH 283362.

Die Ofen mit Gewinnung der Nebenerzeugnisse ähneln, wie gesagt, den Flammöfen baulich sehr. Auch bei ihnen finden wir die liegende, langgestreckte Kokskammer mit seitlicher Heizung. Anfänglich wandte man mehrfach waagrechte Feuerzüge an, ist davon jedoch fast völlig abgekommen und baut sie jetzt senkrecht wie bei Flammöfen.

Die Tatsache, daß das bei der Verkokung erzeugte Gas weit mehr Wärme zu liefern vermag, als zur Durchführung der Verkokung notwendig ist — so beträgt der Gasüberschuß bei modernen Öfen bis zu 58% —, hat zur Ausbildung mehrerer Ofensysteme geführt, die in verschiedener Weise die Ausnutzung des Wärmeüberschusses gestatten. Bei der einfachsten Art, den sog. Abhitzeöfen, verbrennt man die Gesamtmenge des Gases wie bei den Flammöfen. Die aus den Öfen austretenden etwa 1000° heißen Feuergase werden dann auf ihrem Wege zum Kamin durch den Heizraum von Dampfkesseln (Abhitzekesseln) geleitet und dienen hier zur Dampferzeugung. Dasselbe Verfahren wendet man auch bei Flammöfen an. Auf diese Weise gewinnt man für 1 *kg* verkokter Kohle 1,0—1,3 *kg* Dampf (HÜSSENER, *Journ. f. Gasbel.* **1885**, 356; WIECHELL, ebenda **1900**, 437, 731; HAENING, Z. Dampfkessel- und Dampfmaschinen-Betr. **1907**, 257; PEILE, *Journ. Chem. Ind.* **1917**, 112). Gute Erfolge zur Abwärmeverwertung hat man neuerdings mit wassergekühlten Steigrohren erzielt, die mindestens 120 *kg* Dampf von 8 *Atü* je 1 *t* Koks liefern (GOLLMER, Kokereiausschuß, Ber. Nr. 32). Sofern man Verwendung für das Gas hat, benutzt man die heißen Feuergase, um mittels Regeneratoren die Verbrennungsluft vorzuwärmen. Derartige Systeme werden als Regenerativöfen bezeichnet. Die Feuergase treten mit 1000 bis 1100° in die Regeneratoren und ziehen mit etwa 250° in den Kamin. Die Luft bzw. das Gas wärmt sich auf 900 bis 1000° vor.

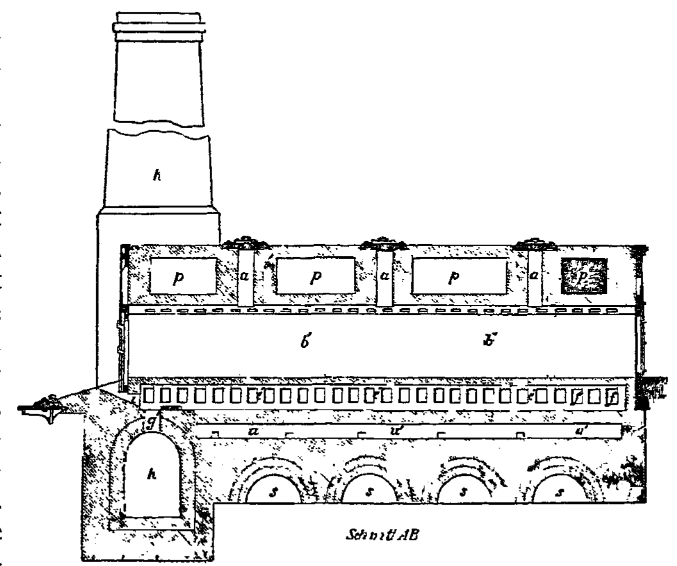


Abb 236. COPPÉE-Ofen Längsschnitt.

In dem Maße, wie für das Koksofengas zahlreiche Verwendungsgebiete gefunden werden, dachte man daran, die Öfen mit Schwachgas (Generatorgas, Hochofengas) zu beheizen, um das gesamte Destillationsgas für wertvollere Zwecke frei zu bekommen. Wie LECOCQ (*Feuerungstechnik* 2, 138) zeigte, müssen bei Beheizung mit Schwachgasen — einerseits um die notwendigen Verbrennungstemperaturen zu erzielen, andererseits zur vollständigen Ausnutzung der in den Rauchgasen enthaltenen Abwärme — Verbrennungsluft und Heizgas vorgewärmt werden, während man bei Anwendung des Starkgases nur die Luft vorwärmt. Um nun entsprechend den jeweiligen Absatzbedingungen für Gas und Koks die Öfen wahlweise mit Stark- oder Schwachgasen beheizen zu können, konstruierte man Regenerativöfen, bei denen entweder nur die Verbrennungsluft oder diese und das Heizgas vorgewärmt werden können. Solche Öfen bezeichnet man als Verbundöfen, ein Name, den wir H. KOPPERS verdanken; er brachte auch 1911 die erste

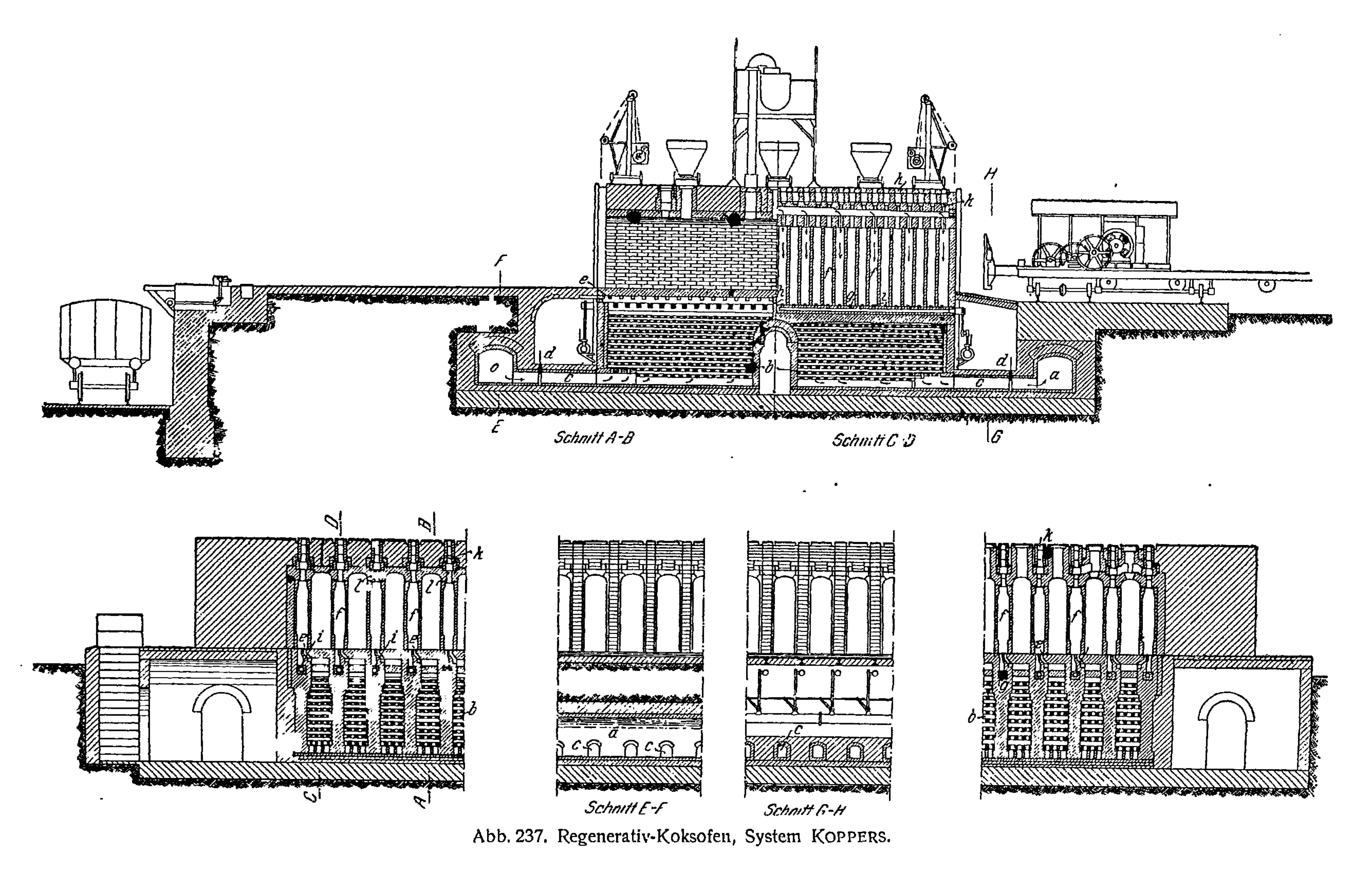


Abb. 237. Regenerativ-Koksofen, System KOPPERS.

Konstruktion dieser Art heraus. Der Verbundofen hat sich wegen seiner vielseitigen Anwendungsmöglichkeit der verschiedenen Heizgase als wirtschaftlich am günstigsten erwiesen, wie WEISE (*Gas- und Wasserfach* **1929**, 73) in einer ausführlichen Arbeit nachweist.

Die verschiedenen Ofenbaufirmen (COLLIN, HINSELMANN, KOPPERS, OTTO, STILL u. s. w.) bauen alle Arten von Öfen (Abhitze-, Regenerativ-, Verbundöfen); die Unterschiede ihrer Konstruktionen liegen hauptsächlich in der Art, wie eine gleichmäßige Beheizung erzielt wird.

Ein Regenerativofen, wie ihn die Firma KOPPERS, Essen, ausführt, ist in der Abb. 237 wiedergegeben.

Bei ihm ist der Raum unter dem Ofensohlkanal bis auf den begehbaren Mittelgang mit Wärmespeichern *b* ausgefüllt, die schmale, mit Schamottesteinen gitterartig ausgesetzte Kammern darstellen. Der Feuerraum des Ofens enthält 30 senkrechte Züge *f*, die durch die mittlere Scheidewand *h* in 2 Gruppen zu je 15 Zügen geschieden sind. Zu jeder Gruppe gehört eine Gaszuleitung und ein

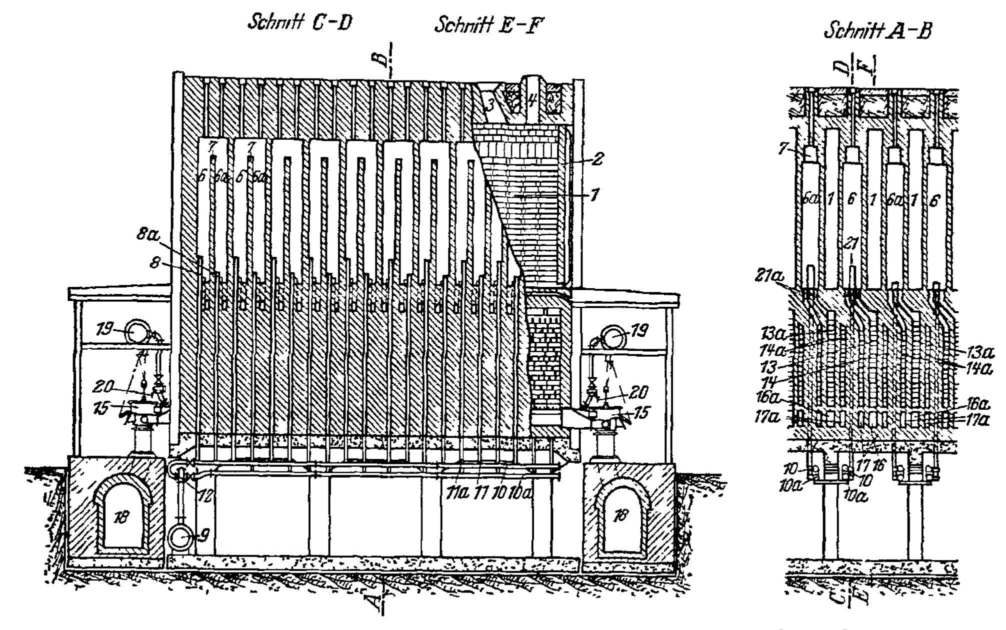


Abb. 238. Regenerativ-Zwillingszug-Verbundofen für Stark- und Schwachgas von DR. C. OTTO & COMP., Bochum.

Winderhitzer *b*, und jeder Winderhitzer ist durch einen Fuchs *c* an einen Kanal *a* und *o* angeschlossen, der abwechselnd als Wind- und Abhitzekanal dient. Die Luft wird durch ein Gebläse in den Kanal *o* eingepreßt, durchzieht den Regelschieber *d* und tritt durch *c* in den Wärmespeicher *b* ein, an dessen Steinen sie sich bis auf etwa 1000° erhitzt. Von hier aus fließt sie durch den Sohlkanal und die Öffnungen *e* in die 15 links der Mitte gelegenen Feuerzüge *f* (im Bild nicht sichtbar) und verbrennt hier mit dem aus den Porzellandüsen *i* kommenden Gase. Die Feuergase steigen in den Zügen aufwärts, ziehen im oberen Längskanal zur rechten Kammerhälfte, fallen in deren 15 Zügen ab, fließen durch die Öffnungen *e* in den Sohlkanal und strömen durch den Wärmespeicher *b* und die Kanäle *c* und *a* zum Kamin. Nach einer halben Stunde kehrt man mittels einer Wechselvorrichtung die Zugrichtung um, stellt das Gas auf der linken Seite ab und auf der rechten an und macht auf diese Weise die rechte Ofenseite zum Verbrennungsraum, die linke zum Abhitzeraum. Jetzt tritt die Luft durch den rechts liegenden Kanal *a* ein, während der links liegende *o* Abhitzekanal ist. In dieser Weise wird halbstündlich die Zugrichtung gewechselt; infolgedessen haben beide Ofenhälften stets nahezu die gleiche Temperatur. Der Zutritt der Luft und der Austritt der Abhitze werden durch die Schieber *d* geregelt; außerdem liegt noch auf jedem Feuerzug *f* ein Schieberchen *l*, das von *k* aus eingestellt werden kann.

Abb. 238 zeigt einen Regenerativ-Koksofen mit Zwillingszugbeheizung für Stark- und Schwachgas von DR. C. OTTO & COMP., Bochum.

1 sind die waagrechten Ofenkammern mit Abschlußtüren *2*, Füllöffnungen *3* und der Gasabzugsöffnung *4* in der Ofendecke. Zwischen den Ofenkammern sind die Heizwände mit den senkrechten Heizzügen *6* und *6a* angeordnet. Falls es gewünscht wird, kann am oberen Ende der Heizzüge ein

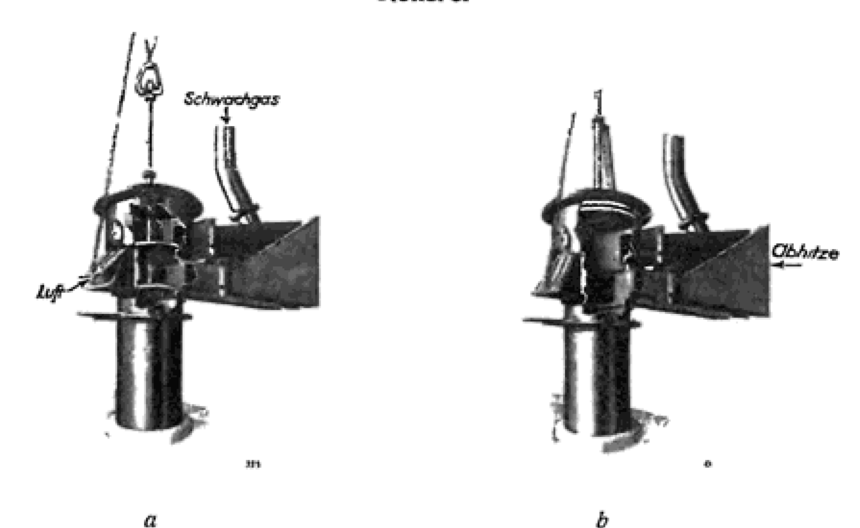


Abb. 239. Abhitzeventil von DR. C. OTTO & COMP., Bochum.

durchgehender Schaukanal angeordnet werden. Die Anordnung ist so, daß je zwei Heizzüge der Kammerwand für sich zusammen mit den zugehörigen Regeneratoren ein Heizelement bilden. Die Ofenwand wird in der Weise beheizt, daß die Beheizung der Züge *6* und *6a* miteinander abwechselt, d. h. wenn Züge *6* Gas erhalten, dann fallen die Abgase durch die Züge *6a* ab und umgekehrt. Mit jedem Heizzug *6* bzw. *6a* ist ein Gaszuführungsrohr *8* bzw. *8a* verbunden, dem aus der Hauptgasleitung *9*, den Verteilungsleitungen *10* bzw. *10a* und den Düsenrohren *11* bzw. *11a* durch Wechselbahn *12* abwechselnd Heizgas zugeführt wird. Jedem Heizzugpaar sind besondere Gitterwerksräume *13* und *13a* bzw. *14* und *14a* zugeordnet, an die sich Verteilungskanäle *16* bzw. *16a* und *17* bzw. *17a* anschließen. Letztere Kanäle sind durch Ventile *15* mit den Abhitzekanälen *18* verbunden.

Der Gang der Beheizung mit Starkgas ist folgender: Das Heizgas gelangt durch Hauptgasleitung *9*, Wechselhahn *12*, Verteilungsleitung *10*, Düsenrohr *11* und Gasleitung *8* zu den Brennstellen der Heizzüge *6* und trifft dort mit Luft aus Ventilen *15* (vgl. Abb. 239 *b*), Verteilungskanälen *16* und *17*, Gitterwerksräumen *13* und *14* zusammen. Die in den Zügen *6* aufwärts brennenden Gase gelangen durch den Kanal *7* zu den benachbarten Heizzügen *6a*, fallen in diesen abwärts und gelangen durch Räume *13a* bzw. *14a* in die Sammelkanäle *16a* bzw. *17a*, Ventile *15* und Abhitzekanal *18* zum Kamin. Nach einiger Zeit, etwa alle 20—30 Minuten, wird die Luft- und Gaszuführung umgestellt, und der Gang der Beheizung ist der umgekehrte wie beschrieben. Wird der Ofen mit Schwachgas geheizt, so ist der Gang der Beheizung folgender: Die Hauptleitung *9* bzw. die Verteilungsleitungen *10* und *10a* werden abgesperrt. Das Schwachgas tritt durch Hauptleitungen *19*, Zwischenrohre *20*, Ventile *15* (vgl. Abb. 239 *a*) in die Kanäle *16* ein, geht durch Regeneratoren *14* zu den Heizzügen *6* und trifft dort mit Luft aus Verteilungskanälen *17* und Regeneratoren *14* zusammen. Die in den Heizzügen *6* aufwärts brennenden Gase gelangen durch Kanäle *7* in die Nachbarzüge *6a*, fallen in diesen abwärts und gelangen durch Regeneratoren *13a* und *14a*, Sammelkanäle *16a* und *17a* und Ventile *15* zu den Abhitzekanälen *18*. Nach erfolgter Umstellung ist der Gang umgekehrt. Aus obigem ist ersichtlich, daß bei Starkgasbeheizung alle drei Regeneratoren *13* und *14* bzw. *13a* und *14a* zur Luftvorwärmung

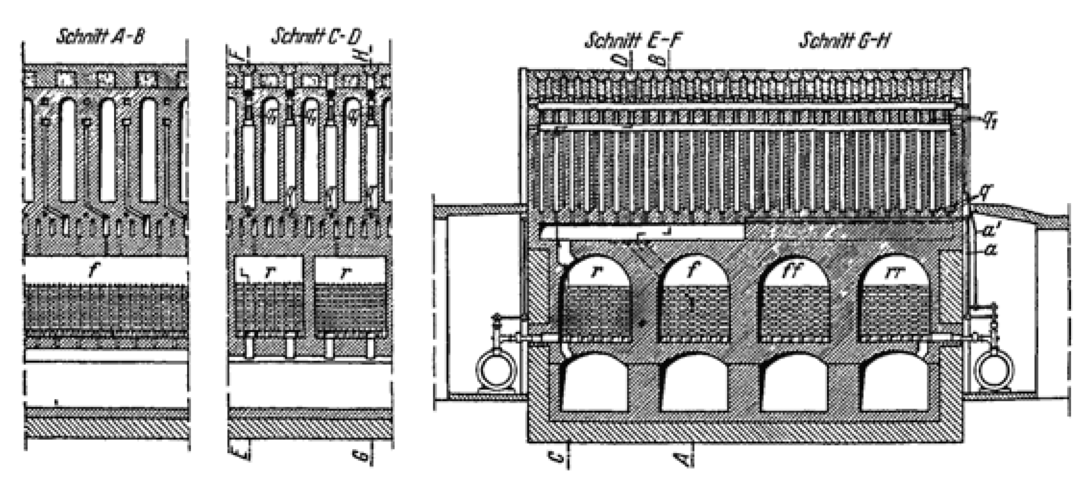


Abb. 240. Verbundofen der F. J. COLLIN A. G., Dortmund.

dienen, während bei Schwachgasbeheizung Regeneratoren *13* bzw. *13a* zur Vorwärmung des Gases dienen und die Luft durch die beiderseits angeordneten Regeneratoren *14* bzw. *14a* erwärmt wird. Die Abhitze geht sowohl bei Stark- als auch bei Schwachgasbeheizung durch sämtliche drei Regeneratoren *13* und *14* bzw. *13a* und *14a* ab. Durch Anordnung von Kontrollöffnungen in der Ofendecke ist man in der Lage, jede einzelne Brennstelle zu beobachten. Die Anordnung doppelter Ventilteller am Ventil *15* verhindert Übertritte von Schwachgas zu dem Abhitzekanal.

In Abb. 239*a* und *b* ist das Abhitzeventil (*15*) in vergrößerter Form dargestellt; *a* zeigt die Stellung bei Schwachgasbetrieb und *b* bei Starkgasbetrieb.

In Abb. 240 ist ein Verbundofen der F. J. COLLIN A. G., Dortmund, dargestellt. Unter den Öfen befinden sich vier Regeneratoren *r*, *f*, *ff*, *rr*, von denen die beiden äußeren (*r*, *rr*) zur Vorwärmung des Heizgases bei Verwendung von Schwachgas und die beiden inneren (*f*, *ff*) zur Vorwärmung der Verbrennungsluft dienen. Wird mit Starkgas beheizt, dann wird die Luft in allen vier Regeneratoren vorgewärmt, während das Heizgas durch die Rohre *a* bzw. *a'* ohne Vorwärmung zu den Brennern gelangt. Diese sind bei den neuzeitlichen COLLIN-Öfen so angeordnet, daß das Gas in allen Heizzügen zuerst aus den Düsen *q* von unten nach oben und nach Umstellung der Zugrichtung aus den Düsen q_1 von oben nach unten brennt.

Die Firma HINSELMANN erzielt bei hohen Öfen die gleichmäßigen Temperaturen durch stufenweise Beheizung, indem die Düsen in verschiedenen Höhen angeordnet werden (*D. R. P.* 268 327).

In sinnreicher Weise erreicht STILL das gleiche Ziel durch die sog. stufenweise Verbrennung. Die zur Verbrennung notwendige Luftmenge wird nicht gleich an den Gasdüsen vollständig zugesetzt, sondern in Teilen in verschiedenen Höhen des Heizzuges, so daß sich die Flamme weit auseinanderzieht. Abb. 241 zeigt die Luftverteilung bei STILL-Öfen (nach GLUUD, Handbuch der Kokerei, I. Bd., Halle a. d. Saale, 1927).

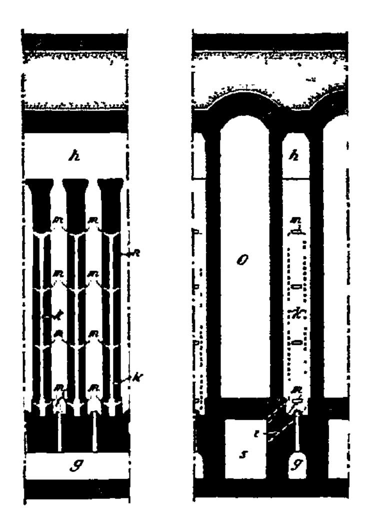


Abb. 241. Luftverteilung nach C. STILL, Recklinghausen.

Das gesamte Heizgas tritt aus den Kanälen *g* zu den Düsen *f*. In den Heizwandbindern sind Luftzufuhrkanäle *k* ausgespart, in welche die Luft — von den Regeneratoren kommend — durch die Sohlkanäle *s* und die Durchlässe *i* gelangt. Sie verteilt sich nun auf die übereinander liegenden Auslasse *m*, wodurch die stufenweise Verbrennung erreicht wird. *o* ist die Verkokungskammer, *h* stellt den Sammelkanal für die Verbrennungsgase dar.

Literatur betreffend Regenerativöfen: *Ztschr. Berg-, Hütten-Sal.* **1908**, 181; LECOCQ, *Rev. Metallurgie* **1912**, 681; *Stahl u. Eisen* **1913**, I, 286; BERTHELOT, *Rev. Metallurgie* **1914**, 685; *Stahl u. Eisen* **1915**, I, 195; LECOCQ und PIETERS, *Feuerungstechnik* 7, 95, 101; ILLIES, *Brennstoff-Chem.* **1924**, 161, 189, 234; MOTT, *Fuel* **1925**, 15, 67, 118, 161, 185, 245, 310, 344, 373; VICKERS und GREEN, ebenda **1927**, 4. — GLUUD, Handbuch der Kokerei, Halle a. d. Saale **1927**. — HOCK, Kokereiwesen, Dresden und Leipzig **1930**. — BERTELSMANN-SCHUSTER, Technische Behandlung gasförmiger Stoffe, Berlin **1930**. — KOPPERS-Öfen: HERBST, *Glückauf* **1906**, 1301; Iron and Coal Trades Rev. **1908**, 377; **1909**, 190; APPELTORF, Bih. till Jernkont. Ann. **1908**, 299; Coll. Guard. **1909**. 13; *Iron Age* **1909**, 29; **1914**, 680, 1433; PEISCHER, *Stahl u. Eisen* **1925**, 224. — SIMON-CARVÈS-Öfen: *Journ. f. Gasbel.* **1883**, 686; Iron and Coal Trades Rev. **1908**, 1681; Coll. Guard. **1909**, 520; Iron and Coal Trades Rev. **1911**, 983; Coll. Guard. **1909**, 1182. — EVENCE-COPPÉE-Öfen: Iron and Coal Trades Rev. **1909**, 363; **1914**, 393; Coll. Guard. **1910**, 267; GILARD, Bull. Scient. de l'Assoc. des élèves des écoles spec. **1910**, 305. — JAMESON-Ofen: Engineer **1884**, 43. — BAUER-Ofen: *Journ. f. Gasbel* **1888**, 424. — BRUNCK-Ofen: ebenda **1900**, 951. — Ofen von JONAS & LAUGHLIN: Min. and Min. **1908**, 195. — SHELDON-Ofen: *Iron Age* **1908**, 197. — ARMSTRONG-Ofen: Coll. Guard. **1908**, 123. — FIESCHI-Ofen: Gén. Civ. **1908**, 299; *Stahl u. Eisen* **1909**, I, 952. — HÜSSENER-Ofen: Coll. Guard. **1909**, 115. — Simplexofen: Coll. Guard. **1909**, 1283. — MACKEY-SEYMOUR-Ofen: Iron and Coal Trades Rev. **1909**, 390; Coll. Guard. **1910**, 365. — BANSART-Ofen: *Mining Journ.* **1910**, 92. — ELLIOT-JONES-Ofen: Iron and Coal Trades Rev. **1910**, 432. — MULLER-Ofen: Coll. Guard. **1912**, 481. — OTTO-Ofen: Iron and Coal Trades Rev. **1914**, 795; ROSS VAN LENNEP, *Stahl u. Eisen*, **1926**, 294. — LECOCQ-Ofen: ebenda **1914**, II, 1467. — PIETTE-Ofen: *Iron Age* **1921**, 1526. — STILL-Ofen: KUHN, *Gas- und Wasserfach* **1926**, 5.

D. R. P. Bienenkorb-Teeröfen: HILTAWSKI 24438; KLÖNNE 25673; JAMESON 25676.

Liegende Öfen mit waagrechten Zügen: HÜSSENER 16923, 20196; RUPPERT 24404; DE SOLDENHOFF 25824; MARTIN 72803; COLLIN 93937; A. G. FÜR KOHLENDESTILLATION 94049, 218 901; WAGENER 182 286; v. BAUER 226 522, 267 480; v. BAUER und ZWILLINGER 344 221.

Liegende Öfen mit senkrechten Zügen: DR. C. OTTO & COMP., 7054, 13156, 16436, 16840, 18795, 19040, 20808, 24586, 26421, 31004, 31950, 80145, 88200, 90499, 198 585, 207 324, 212 827, 214 947, 221 482, 223 324, 233 363, 256 023, 268 399, 397 850, 402 609, 402 610, 402 611, 403 039, 410 360, 429 270, 458 512, 462 937; RUPPERT 26307; v. BAUER 67275, 262 116, 262 117, 262 695; FESTNER

und HOFFMANN 103 577; KUTSCHER 136 676; BRÜGGEMANN 140 725; KOPPERS 135 827, 154 540, 174 323, 174 671, 187 942, 189 148, 189 325, 193 267, 201 137, 423 421, 426 086, 441 162, 448 379; KUNOW 141 820; KUHLEMANN 154 488; POETTER & CO. 160 272; PIETTE 166 720; COLLIN 168 449, 183 096, 213 704; BISCANTER und HEPE 184 493, 188 650; WOLTERS 186 076; SIMON-CARVÈS 191 829; DEFAYS 192 843; EISENHARDT & IMHÄUSER 195 285; SALLEN 200 642; FIESCHI 204 415; MÜLLER 222 400; JONES 224 198; MEISTER 224 904; JENKNER 233 461; WEIDL 233 801; STILL 243 320, 396 559; WAGENER 247 580, 254 171; OLIVIER 248 609; CHUR 252 437; PUTSCH 258 472, 362 873; MOSS 261 360; v. KAMEN 263 768; HINSELMANN 268 327, 462 037; LECOCQ 273 313; POHLIG 358 391; GEWERKSCHAFT CONSTANTIN DER GROSZE 359 906; KOKSOFENBAU UND GASVERWERTUNG 379 505, 387 848, 408 405; BERGBAU A. G. LOTHRINGEN 414 488; WESTDEUTSCHE INDUSTRIEBAU A. G. 422 228; WILPUTTE 401 108, 422 390; BECKER 430 817.

Regenerativöfen: HERBERZ 15086, 17873, 25526, 27506; DR. C. OTTO & COMP. 18795, 26421, 31004, 31950, 32520, 34341, 42473, 50982, 198 585, 207 324, 212 827, 221 482, 223 334, 223 405, 233 363, 256 023, 314 803, 455 420; SCHLES. KOKS- UND KOHLENWERKE 25825, 26421; RÖCHLING 35001, 38312; v. BAUER 67297; BRUNCK 89775; A. G. FÜR KOHLENDESTILLATION 94049, 218 901; PARROT 133 802; KUNOW 141 820; COLLIN 168 449; KOPPERS 174 323, 187 379, 187 942, 189 148, 189 325, 193 267, 201 137, 405 246, 467 478; KLÖNNE 181 100; WAGENER 183 286, 254 171; WOLTERS 186 076, 385 872, 440 442; BISCANTER & HEPE 188 650; FIESCHI 204 515; MÜLLER 222 400, 443 235, 444 859, 447 830; WEIDL 233 801; STILL 243 320, 271 515; PUTSCH 264 004; GOHMANN 267 698; LECOCQ 273 313; COPPÉE & CIE. 312 069, 455 419; HUREZ 320 478; HELLMANN 334 740; POHLIG 362 534; WILPUTTE 408 180; NEUMANN 436 057, 465 424; BECKER 448 195, 452 329, 454 259.

Verbundöfen: PARROT 133 802; DR. C. OTTO & COMP. 268 399, 397 851, 461 754; LECOCQ 273 313; STILL 281 252; HINSELMANN 289 082, 364 322; ENGBERT 312 181; KOKSOFENBAU UND GASVERWERTUNG 327 002; KOPPERS 350 483; COLLIN und ELVERS 429 600.

Sonstige Öfen: SEMET & SOLVAY 18935; v. BAUER 28530, 32235, 32660, 33961, 41901, 50331, 158 005, 166 944, 251 929, 263 769; MAC CULLOCH & REID 31158; HERBERZ 31906, 37129; DR. C. OTTO & COMP. 37280, 105 432, 106 959, 116 251, 165 559, 225 921, 387 575, 426 087, 457 058, 458 084, 460 028, 460 747; KOPPERS 152 226, 199 103, 234 410, 237 095, 439 590, 446 397; LOWE 166 718; RIES 211 303; SOLVAY & CO. 213 706; SCHNIEWINDT 231 498; MÄRKER 232 187; HINSELMANN 289 618, 363 185; GRAF 328 821; ROBERTS 356 337; HEITMANN 382 272; COLLIN & CO. 388 852; BORRMANN 391 672, 410 361; STETTINER CHAMOTTEFABRIK 394 576; MASCHINENBAU ELSASZ 419 358; HABRICH 421 084; STILL 435 469, 438 917, 444 732.

Ofenbeheizung: FRITSCH 52134; SEMET 52538; BRUNCK 104 864; COLLIN 138 622, 154 526, 248 681; POETTER & CO. 161 919; KOPPERS 135 827, 169 080, 206 995, 224 565, 283 924; COPPÉE 134 447; DR. C. OTTO & COMP. 171 901, 233 362, 258 248, 287 234, 292 142, 292 146, 317 962, 339 609, 360 563, 426 087; WÜRTENBERGER 200 887; MÜLLER 207 147; KROS 217 989; LENGERSDORFF 236 647, 254 121, 365 786; OFENBAU-GES. 246 466; SOC. AN. D'ONGRÉE-MARIHAYE 248 610; FEICKS 251 329; BURKHEISER-ELOY 253 624, 254 005; ESSENER KOKSOFENBAU-GES. 254 702; WILHELM 273 038; GOSSLER 273 308, 279 308, 282 488; SCHRÖDER & CO. 279 015; KRESS 279 951; SCHNACKENBERG 299 961, 300 525; STILL 306 214; ROBERTS 350 735, 391 501; THONBERG A. G. und STORL 359 207; HINSELMANN 363 361; THEBEN 385 365; HEITMANN 389 928.

Wechselvorrichtungen: SCHILD 176 644; DR. C. OTTO & COMP. 184 115, 227 489, 455 538, 456 266, 459 201; MENZEL 185 293; HEINEMANN 197 962; TIGLER 201 772, 244 460, 249 085; QUOILIN 201 773; KOPPERS 204 443, 226 705; POETTER & CO. 208 500; v. BECHEM 211 625; KRAUSE 212 181; FRIEDRICH-WILHELM-HÜTTE 232 406; FELDHOFF 242 743; MANNSTAEDT & CIE. 257 017, 272 808; VER. EISENHÜTTE u. MASCHINENBAU A. G. 270 337; BOCHUMER VEREIN 273 411; KÜPPERS 279 966; *Bamag* 281 569; COLLIN & CO. 381 913; KELLNER & FLOTHMANN 456 415: s. ferner GILLE, *Stahl u. Eisen* **1907**, II, 1319; NEUMANN, *Stahl u. Eisen* **1913**, I, 248; REITMEISTER, *Stahl u. Eisen* **1913**, II, 1108.

Schräge, senkrechte und ununterbrochen betriebene Öfen, die auf Gaswerken (s. Leuchtgas) viel benutzt werden, haben auf Kokereien keine Verbreitung gefunden.

Das Ofenzubehör. Zum Bau der Öfen verwendet man, soweit die Teile hoher Temperatur ausgesetzt sind, feuerfeste Steine, meistens Schamottesteine aus feuerfestem Ton und Schamottebruch, doch finden Silica- und Dinassteine mit 90% Kieselsäure und mehr steigende Verwendung (s. Tonwaren; ferner ENZENAUER, *Glückauf* **1920**, 785; STRASZMANN, *Gas- und Wasserfach* **1921**, 777, 798, 811; KUBACH-*Glückauf* **1925**, 269; JUNIUS, *Brennstoff-Chem.* **1925**, 139; LITINSKY, Feuerfest **1925**, 37; **1926**, 65, 81, 101; Het Gas **1927**, 310). Größtenteils benutzt man Formsteine und versieht diese für den Aufbau der Ofenwände mit Feder und Nut, damit die Kammern möglichst gasdicht werden. Die Gründung und das Ofengewölbe bis zum Sohlkanal wird in gewöhnlichem Mauerwerk, oft auch in Beton ausgeführt (Iron and Coal Trades Rev. **1914**, 1099). Auch die Abhitzekanäle und Winderhitzer errichtet man in Ziegelmauerwerk, füttert sie aber mit feuerfesten Steinen. Die Decke der Öfen wird mit schlecht wärmeleitenden Stoffen beschüttet, die man durch Ziegelmauerwerk zusammen hält. Mit letzterem verkleidet man auch die Enden der Batterie. Ferner ver-

legt man in die Ofendecke eine gute Verankerung, die an Holz, Kork oder starken Federn anliegt, damit sie der Dehnung durch die Wärme nachgibt.

Die feuerfesten Steine der Ofenwände müssen von besonderer Güte sein, da sie starken chemischen, physikalischen und mechanischen Einflüssen ausgesetzt sind. Vor allem sollen sie kein Alkali enthalten, da sie sonst vorzeitig erweichen. Die in der Kokskohle enthaltenen Alkalisalze, besonders Chlornatrium, wirken sehr nachteilig auf die Steine ein. Sie zersetzen sich während der Verkokung unter Freiwerden der Oxyde, indem ihr Säurerest an Ammoniak gebunden wird. Die Oxyde fressen die Steine an und zerstören sie allmählich (s. dazu SCHREIBER, *Stahl u. Eisen* **1910**, II, 1839; *Feuerungstechnik* **1917** [5] 108; KOSMANN, *Stahl u. Eisen* **1911**, I, 730; SIMMERSBACH, *Stahl u. Eisen* **1913**, II, 2120; GRAHAM, *Journ. f. Gasbel.* **1920**, 224; REES, *Journ. Soc. chem. Ind.* **1920**, 197; KOPPERS, Mitteilungen **1921**, H. 1). Ferner bilden sich im Betrieb Graphitansätze an den Wänden und der Decke, die zeitweilig durch Ausbrennen gelockert und dann abgestoßen werden müssen (THAU, *Glückauf* **1910**, 1839; KOPPERS, *D. R. P.* 188 476; KLÖNNE, *D. R. P.* 237 145; WILPUTTE, *D. R P.* 391 500).

Uber besondere Formen der Ofensteine, den Bau der Kammern u. dgl. s CANARIS, *Stahl u. Eisen* **1911**, II, 1245. – *D. R. P.* MÜLLER 20582; KUHN & CO 128 694; BRUNCK 144 769; HORN 159 872; SCHMID 210 240; DR. C OTTO & COMP. 211 748; MULLER 216 089; SCHNIEWINDT 230 083; SOC AN. D'ONGRÉE-MARIHAYE 237 712; DIDIER 243 415; LÜTZ 263 051; FREESE 266 185; SCHWARZ 280 085; SCHONDELING 296 939; PUTSCH 383 530; KOKSOFENBAU UND GASVERWERTUNG 393 624; KOPPERS 414 184; HABRICH 428 205.

Als Ofenverschluß für die beiden Enden der Kammer verwendet man allgemein Türen aus Gußeisen oder aus Schmiedeeisen, die feuerfest ausgemauert sind und in ihrer oberen Hälfte eine verschließbare Öffnung zum Einführen der Planierstange besitzen. Die Abdichtung der Türen erfolgte früher durch Lehm. In neuerer Zeit sind Dichtungen durch Asbest, Koksasche u. dgl., auch solche von Eisen auf Eisen immer mehr in Gebrauch gekommen. Besondere Beachtung verdienen die sog. „selbstdichtenden" Türen (NADERHOFF, *Glückauf* **1915**, 677; **1916**, 673), bei denen die Abdichtung durch einen Streifen erfolgt, der in einen nach außen offenen Türrahmen und Türkörper gepreßt wird.

D. R. P. betreffend Ofenverschlüsse: DAHLMANN 21485; LÜRMANN 22602, KLEIST 56489; BORGS 67299; DR. C. OTTO & COMP. 86145, 457 730; SPATZ 175 784, 175 785; KOPPERS 186 934, 199 168, 205 086, 250 030, 263 770, 268 980, 316 701, 438 226, 440 094; BEACH 204 140; KAEMPFE 207 198, 220 170; BOHME 208 103; EBERT & CO. 219 117; KUHLEN 219 957; OFENBAU-GES 238 363; KLÖNNE 251 930, 251 931; HOSS 254 449, 283 303; SCHLUTER 261 596; PINTSCH 266 938; BAREUTER 272 120, 286 665; VON DER FORST 273 606, 300 577; WINNER 272 925, BENNINGHOFF 274 537; LIMBERG 275 580, 276 951; HECK 276 983; KLOSTER 290 706; THOMAS 291 088; HERMANS 292 215; BECKER & CO 293 584; WILHELM 298 159, 328 818; MEYER 306 953, 318 328; BERGWERKSGESELLSCHAFT TRIER 307 269; UFER 312 097; SCHWARZE 316 212; UEDINCK 316 143; BAUM 338 140; RAACKE 343 694; BECKERS 385 366, 433 984, 435 468, 455 265, 455 310; ROTTMANN 430 275; THYSSEN-HÜTTE 431 072; MASCHINENFABRIK WOLFF JR. 438 227; STILL 445 980; HENCKE 456 095; HOFFMANN 462 051; GALUSKA 462 789

Die Bewegung der Türen zum Öffnen und Schließen führt man mit Kabelwinden aus, die auf Gleisen oberhalb der Öfen verschiebbar angebracht sind. Meist werden die Türen hochgezogen und nachher wieder gesenkt; doch lüftet man sie bei einigen Bauarten nur an und führt sie dann zur Seite. Dies ist stets gebräuchlich, wenn die Türen mittels eines Kranes von der Ausdrückmaschine aus bedient werden.

Literatur: THAU, *Glückauf* **1907**, 998. – *Stahl u Eisen* **1907**, 1380 – Génie Civ. **1907**, 204. – PETERS, *Engin-Mining Journ.* **1910**, 180. – KATZ, Werkmeisterztg. **1914**, 297. – NADERHOFF, *Gluckauf* **1915**, 677. – MEYER, *Glückauf* **1907**, 76. – GOLLMER, Kokereiausschuß, Ber. Nr. 32. – *Gluckauf* **1929**, 108; *Stahl u. Eisen* **1929**, 129.

D. R. P. auf Vorrichtungen zum Offnen und Schließen der Türen: SCHMID 217 154; KOPPERS 230 116, 241 919, 332 105, 460 361, 446 673; GRONO 231 821, 261 781; WIRTH 236 603; DIDIER 239 648; SCHRÖDER 244 919, 249 905; HINSELMANN 261 359, 263 582, 272 085; WILHELM 265 164, 270 572, 278 947, 287 371, 287 947, 429 599; GIBFRIED 272 171; DR. C. OTTO & COMP 274 601, 279 816, 373 349, 454 206; BAROPER MASCHINENFABRIK 283 332; WEHNER 287 370; MÉGUIN & CO. 292 643; BEIEN 297 737; SCHÖNDELING 299 914; HAUHOFF 311 934; MASCHINENFABRIK WOLFF JR. 326 381, 443 453; SÄCHS. MASCHINENFABRIK VORM. HARTMANN 443 061; STILL 454 319; DEMAG 460 746.

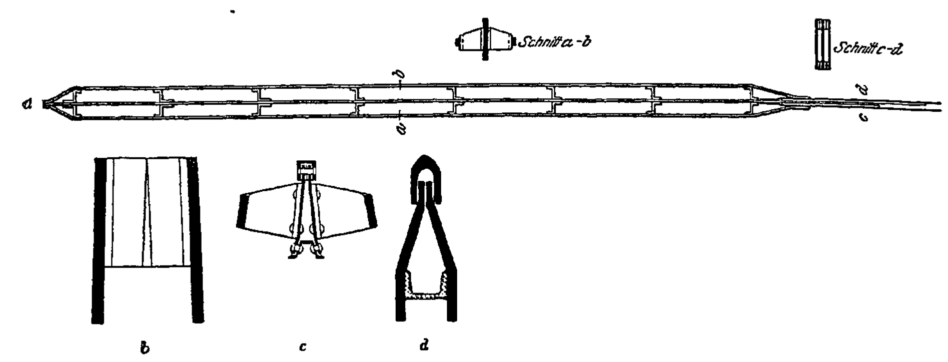


Abb. 242. Beispiele für Planierstangen.
a BOCHUMER EISENHÜTTE; *b* KOPPERS; *c* MÉGUIN & CO.; *d* SCHALKER EISENHÜTTE.

Das Beschicken der Öfen geschieht, wie bereits mehrfach bemerkt, entweder von oben oder von der Seite her. Füllt man von oben her, so werden Kohlenwagen mit Untenentleerung über die Füllöffnungen geschoben und die Kohle eingelassen. Neuerdings verwendet man Füllwagen mit mehreren Ausläufen, die ein ganze Kammerfüllung fassen. Während des Füllens schob man früher von beiden Seiten her sog. Planierstangen durch die Schauluken der Türen und ebnete mit diesen die Kohle ein. Neuerdings wird das Planieren maschinell von der Ausdrückmaschine aus, also nur noch von einer Seite besorgt. Eine Maschinenplanierstange nebst verschiedenen gebräuchlichen Querschnitten zeigt Abb. 242.

D. R. P. auf Einebnungsvorrichtungen: EISENHARDT, & ALTENA 172 311; SCHALKER EISENHÜTTE 191 593, 228 978, 233 361, 279 307; BOCHUMER EISENHÜTTE 193 038; SCHMID 210 820; NIMPHIUS 211 879; KOCH 215 822; A.-G. FÜR KOHLENDESTILLATION 215 898; BAROPER MASCHINENBAU-A.-G. 217 549; HEINTZMANN & DREYER 218 824, 224 345; KOPPERS 219 118, 224 157, 229 200, 230 532, 231 042, 259 190, 332 106, 332 107; THE BROWN HOISTING MACH CO. 233 280; AUS DER MARK 236 799; MÉGUIN 237 788; SCHULTE 238 461; HARTMANN 257 080, 280 224; BEIEN 259 569; MASCHINENFABRIK WOLFF JR. 328 820; KRESZ 331 486.

Beschickvorrichtungen: WINTZEK 27507, WILCOX 149 657; LIMBERG 199 104, 230 130; JENKINS 206 520; GRONG & STÖCKER 233 321; SCHNIEWINDT 236 602; MÜLLER & DROSTE 243 142; SOC. AN. D'AWANS 243 852; HIBY 245 982; SCHNACKENBERG 267 409; KUHN 279 013; HUNGER 285 353; HINSELMANN 287 091, 334 355; SCHÖNDELING 290 843; FRONHÄUSER 291 540; SCHÜLER 295 882; KOPPERS 332 104, 341 827; SCHROEDER 340 589, 342 334, 343 693; KOKSOFENBAU UND GASVERWERTUNG 395 041, 431 477; DR. C. OTTO & COMP. 453 714, 466 939, 480 763; COLLIN & SCHÄFER 454 689, 454 690.

Abb. 243. Beschickung von 2 fahrbaren Stampfmaschinen von MÉGUIN & CO. nebst Vorratsbehälter von einem Kohlenturm aus.
t Transportband; m_1 m_2 Motoren für die Stampfwagen; v_1 v_2 Vorratsbehälter auf den Stampfmaschinen; s_1 s_2 Stampfkästen; d_1 d_2 Ausdrückstangen.

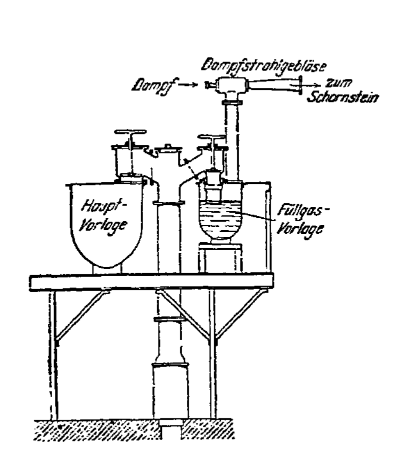


Abb. 244. Füllgasabsaugung nach SALAU & BIRKHOLZ.

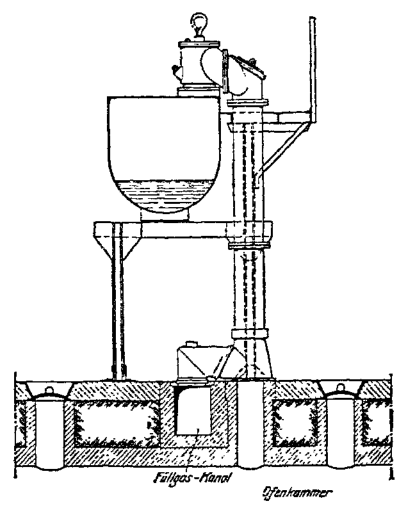


Abb. 245. Füllgasabsaugung nach COLLIN.

Beim Beschicken der Kammer von der Seite her muß man die Kohle erst zu einem Kuchen stampfen, der dann eingeschoben wird. Man verwendet hierfür einen fahrbaren Blechkasten vom Querschnitt der Kammer, dessen Boden unten als Zahnstange ausgebildet ist und mit dem Kuchen in den Ofen eingefahren wird. Das Stampfen, das man früher von Hand ausführte, wird mit Maschinen besorgt. Anfänglich gab man diesen nur einen Stampfer, wendet jedoch heute allgemein 2 an, von denen jeder in der Minute 60 Schläge und mehr ausführt. Die Stampfmaschine wird durch einen Elektromotor angetrieben. Die Stempel der Stampfer sind mit Rillenplatten versehen und werden durch eine Greifplatte 350 *mm* gehoben. Nach jedem Stempelhub rückt die Maschine selbsttätig ein Stück seitwärts.

Eine Beschickvorrichtung mit 2 Stampfmaschinen Bauart MÉGUIN ist in Abb. 243 dargestellt. Der hoch liegende Kohlenbehälter steht zwischen 2 Ofenbatterien und wird mittels des Förderbandes t gefüllt. Die Stampfkästen fahren von beiden Seiten her an; ihre Vorratsbehälter v_1 v_2 werden vom Hochbehälter aus beschickt, und darauf stampft man die Kästen s_1 s_2 voll, nachdem ihre Enden durch Türen verschlossen worden sind. Sind die Kästen gefüllt, so fährt man vor die leeren, auf der Koksseite geschlossenen Kammern, entfernt die Vordertüren der Kästen und schiebt die Kuchen ein. Darauf werden die Türen auf der Ladeseite der Kammern vorgesetzt und der Stampfboden zurückgezogen. Dann schließt man die Kammertür völlig und beginnt die Verkokung.

Literatur: QUAGLIO, *Journ. f. Gasbel.* **1892**, 309. – SIMMERSBACH, *Stahl u. Eisen* **1898**, 1078. – THAU, *Glückauf* **1907**, 925.

D. R. P.: LÜRMANN 18693, 29557; SACHSE 22111, 22876, 30021; QUAGLIO 36097; HAUCK 66855; LEICHT 70168; CUSTODIS 126329; HECKEL 159501; HARTMANN 159823, 220704; MERKEL 168599, 223206; KOPPERS 172299, 337321, 392243, 414792; FISCHER 181592; MÉGUIN & CO. 181655, 230780, 243463, 266824; SCHUMACHER 183281; KRAUSE 184484; DR. C. OTTO & COMP. 188275, 214373; LIMBERG 199104; BERVE 202239; KÜHNE 218208; VIELER & FLEISCHHUT 219928; STUCKENHOLZ 221932; GERLACH 227997; HARTUNG, KUHN & CO. 269377; POHL 292336; SÄCHS. MASCHINENFABRIK VORM. HARTMANN 324257; FORDANSKI 328819; MÉGUIN und MÜLLER 384496; HINSELMANN 452388; DONNERSMARCKHÜTTE 456148; SCHWARZ 452388.

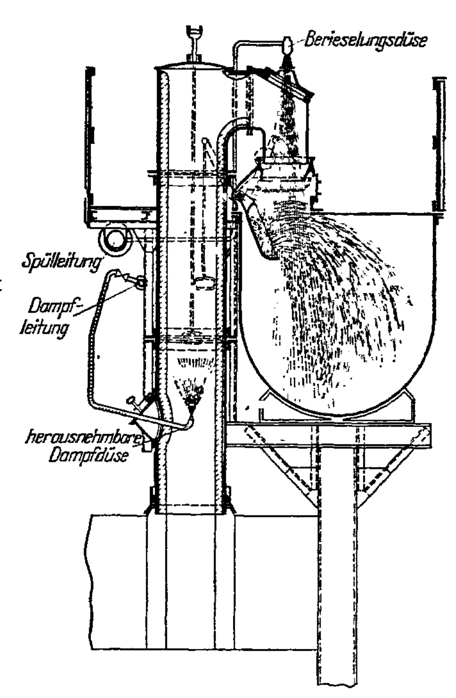


Abb. 246. Wasserberieseltes Vorlageventil und Füllgasabsaugung von Dr. C. OTTO & COMP., Bochum.

Die beim Beschicken der Öfen entstehenden Destillationserzeugnisse, die Füll-

oder wilden Gase, ließ man früher allgemein in die Luft entweichen. Seit einer Reihe von Jahren verlangen jedoch die Aufsichtsbehörden, daß das Verqualmen der Luft vermieden wird; daher baut man heute Füllgasabsaugungen ein. Diese bestehen entweder in einfachen Rohrleitungen, die zum Kamin führen und gegebenenfalls noch mit einem Dampfstrahlgebläse versehen werden (Abb. 244, SALAU & BIRKHOLZ), oder in Kanälen, die in der Ofendecke liegen und ebenfalls an den Kamin angeschlossen sind (Abb. 245, Bauart COLLIN). Bei den letzteren werden die Gase verbrannt. In Abb. 246 ist ein wasserberieseltes Vorlageventil und Füllgasabsaugung dargestellt von Dr. C. OTTO & COMP., Bochum.

Die Kühlung des Gases in der Vorlage erfolgt durch Berieselung mit Ammoniakwasser, das, um eine innige Berührung mit dem Gase zu erzielen, in möglichst fein verteilter Form in das Vorlageventil eingespritzt wird. Durch die innige Berührung des heißen Gases mit dem fein verteilten Wasser verdampft ein großer Teil der Flüssigkeit und geht in Dampfform zur Gaskühlanlage, wo sie wieder kondensiert wird. Von hier aus fließt sie dem Spülbehalter wieder zu und wird von der Spülpumpe erneut in die Berieselungsleitung gedrückt. Die Anordnung der Berieselungseinrichtung ist aus der Abb. 246 ersichtlich. Der Abschluß der Vorlage von dem zu füllenden Ofen erfolgt durch Umlegen der als Tauchtasse ausgebildeten Abschlußklappe. Das aus dem Ofen entweichende Gas kommt beim Eintritt in das Vorlageventil mit dem fein verteilten Wasserstrahl in Berührung. Die Berieselungsflüssigkeit dient bei geschlossenem Ventil gleichzeitig als Wasserabschluß. Ist das Vorlageventil geschlossen, so steht die Abschlußklappe waagrecht, und das Ammoniakwasser kann durch die Tauchtasse in die Vorlage abfließen. Diese Einrichtung hat den Vorteil, daß die Düse während des Betriebes nicht ausgeschaltet zu werden braucht; dadurch werden Verstopfungen, die sonst beim Abstellen leicht eintreten, vermieden. Ein weiterer Vorteil der Konstruktion ist der, daß bei geöffnetem Zustande die Abschlußklappe von dem auftreffenden Wasserstrahl gereinigt wird.

Zum Absaugen der Füllgase ist in dem senkrechten Teil des Steigerohres eine Düse angebracht, durch die von einer Dampfleitung aus Dampf nach der Vorlage hin ausströmt. Durch diesen Dampfstrahl werden die Füllgase aus dem Ofen abgesaugt und in die Vorlage geleitet.

Die Füllgasabsaugung wird angeschlossen, sobald der Ofen entleert werden soll; nach vollendeter Füllung schließt man sie wieder ab und verbindet den Ofen mit der Teervorlage.

Literatur: *Glückauf* **1908**, 536; *Ztschr. Berg-, Hütten-Sal.* **1908**, 182. — RUMBERG, *Glückauf* **1908**, 1355, 1573; *Stahl u. Eisen* **1908**, II, 1869. — KLOCKE, ebenda **1909**, I, 170. — DOBBELSTEIN, *Glückauf* **1909**, 1768; *Stahl u. Eisen* **1909**, II, 2005. — SAY, Bull et Compt. rend. de la soc. industr. min. **1910**, 135; *Stahl u. Eisen* **1910**, II, 2186. — HEEKMANN, ebenda **1913**, I, 489. — OHNESORGE, ebenda **1913**, II, 1471. — NADERHOFF, *Glückauf* **1915**, 1195. — WILHELM, *Journ. f. Gasbel.* **1916**, 147. — SCHRÖDER, *Glückauf* **1917**, 289. — SCHAPIRA, *Feuerungstechnik* **1917**, 452.

D. R. P. BRUNCK 137 563; KOPPERS 188 182, 291 053, 294 009; COLLIN 204 786; DORSTFELD 218 710; RECKLING 230 583; SCHEIDELER 246 163; DR. C. OTTO & COMP. 356 496; SALEPA 368 065; GOERGEN SEN. 433 987, 433 988; STRASSBURGER 449 089.

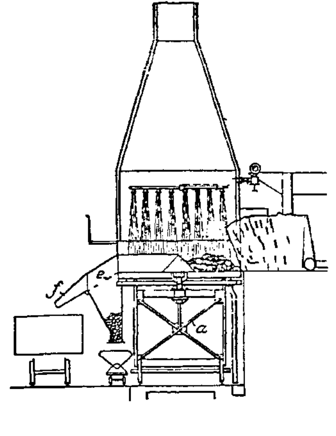
Zum Entleeren der Kammern nach erfolgter Garung bedient man sich, wie die Abb. 237 zeigt, besonderer Ausdrückmaschinen, deren Hauptorgan eine auf Rollen laufende Zahnstange mit Preßkopf ist. Sie werden gewöhnlich durch Elektromotoren, seltener durch Dampfmaschinen angetrieben und auf einem Schienengleis von Ofen zu Ofen gefahren. Ist der Platz hinter der Maschine beschränkt, so wendet man mehrteilige Gelenkstangen an, die beim Zurückziehen einknicken und mit ihrem hinteren Ende auf einer gekrümmten Bahn hochsteigen. Meistens pflegt man Ausdrück- und Stampfmaschine auf einem Fahrgestell zu vereinigen und durch einen einzigen Motor anzutreiben.

D. R. P. auf Ausdrückvorrichtungen: MÉGUIN & CO. 161 492, 212 716, 233 322; HEINTZMANN & DREYER 175 208; KOPPERS 202 240, 219 118, 332 107, 403 504; DR. C. OTTO & COMP. 205 771, 454 944, 459 600; KUHNE 215 899; EITLE 224 946, 452 921; SCHMID 230 670; SCHNIEWINDT 231 774; HUSSENER 247 268; ARMSTRONG 255 120; HARTUNG, KUHN & CO. 268 254; SCHULER 295 882; FRESCHEL 299 271; RHEIN. METALLWAREN- UND MASCHINENFABRIK 334 297; KRESS 340 633; SÄCHS. MASCHINENFABRIK VORM. HARTMANN 420 120; MASCHINENFABRIK WOLFF JR. 424 723.

Literatur betreffend Lade-, Zieh- und Einebnungsvorrichtungen: ABRAHAM, Min. and Min. **1907**, 507. — NIXON, *Engin.-Mining Journ.* **1917**, 119; *Stahl u. Eisen* **1907**, II, 1380. — MACFARREN, *Iron Coal and Trades Review* **1907**, 995; Eng. Rec. **1907**, 698; *Iron Age* **1907**, 1682. — THAU, *Glückauf* **1908**, 1149. — HEINTZMANN & DREYER, *Iron Coal and Trades Review* **1909**, 783. — COVINGTON, ebenda **1909**, 275. — ALLIANCE MACHINE CO., *Iron Age* **1912**, 465. — DOBBELSTEIN, *Glückauf* **1915**, 989.

Früher erfolgte das Löschen von Hand aus. Seit einer Reihe von Jahren machen sich lebhafte Bestrebungen geltend, das zeitraubende und schwerfällige Verfahren der Behandlung des Kokses von Hand durch maschinelle Bearbeitung zu

ersetzen, wahrscheinlich infolge der guten Erfahrungen, die man im Gaswerksbetrieb mit mechanischen Lösch- und Fördereinrichtungen gemacht hat (s. Leuchtgas). Gewöhnlich verläuft der Vorgang folgendermaßen: Der Koks fällt beim Entleeren auf den Löschwagen. Dieser, von einer elektrischen Lokomotive gefahren, gelangt anschließend unter den Löschturm, wo beim Einfahren automatisch das Ventil eines Wasserreservoirs geöffnet wird. Der Koks wird hier mit einer genau abgemessenen Wassermenge gelöscht. Hierauf fährt der Wagen zurück zur Rampe, um seinen Inhalt auf diese zu entleeren. Die vielen mittlerweile entstandenen Maschinen unterscheiden sich bezüglich des Löschens derart, daß dieses entweder durch Bebrausen oder durch Eintauchen des Kokses geschieht. Eine Vorrichtung ersterer Art, die GOODALL-Maschine in der Ausführungsform von MÉGUIN, ist in Abb. 247 im Schnitt und in der Ansicht von oben wiedergegeben (nach THAU, *Glückauf* **1914**, 321 ff.; *Stahl u. Eisen* **1915**, 18).



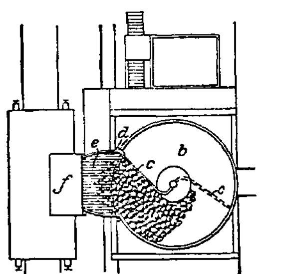


Abb. 247.
Lösch-, Sieb- und Verlademaschine von GOODALL.

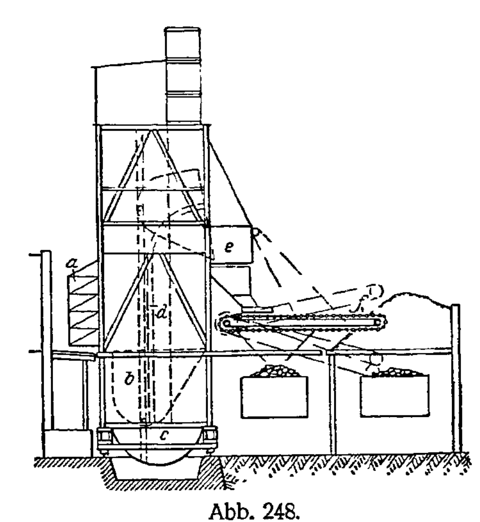


Abb. 248.
Lösch-, Sieb- und Verlademaschine von *Bamag*.

Auf einem fahrbaren Gestell *a* ruht ein drehbarer Tisch *b*. Dieser wird während des Koksausdrückens langsam gedreht und nimmt den ganzen Kokskuchen auf, indem er ihn gleich ausbreitet. Währenddessen löschen Brausen den Koks ab. Beim Drehen des Tisches legt sich der lose gelagerte Abstreicher *c* an den Anschlag *d*, so daß der Koks über den Rost *e* und die Rutsche *f* in den Eisenbahnwagen fällt. Der kleinstückige Abfall sammelt sich in der unter *e* angebrachten Tasche und wird zeitweilig in Wagen abgelassen, die ihn zur Koksaufbereitung schaffen.

Eine mit Tauchung arbeitende Löschmaschine der *Bamag* zeigt Abb. 248.

Der aus dem Ofen austretende Kokskuchen stürzt, von dem Rahmen *a* geführt, in den Kübel *b*, der durch das im Kübel *c* enthaltene Wasser gekühlt wird. Wenn *b* gefüllt ist, senkt man ihn, dann öffnet sich eine Bodenklappe und läßt durch einen Rost Wasser zum Koks treten. Ist die Ablöschung beendet, was man nach der Erfahrung beurteilt, dann wird der Kübel *b* gehoben und durch die Führungsschienen *d* gekippt, so daß sein Inhalt in den Schüttrumpf *e* rutscht. Aus diesem entnehmen ihn 2 Förderrostbänder *f*, sieben durch wellenförmige Bewegung den kleinstückigen Abfall ab und schaffen das Großstückige in Eisenbahnwagen. Da sie ziemlich lang sind und offen zutage liegen, gestatten sie noch das Auslesen ungarer Stücke.

Das Ablöschen des Kokses mit Wasser ist eine Energieverschwendung, die in rationellen Betrieben, insbesondere in den auf größte Wirtschaftlichkeit eingestellten Nachkriegsjahren, nicht ohne weiteres hingenommen werden kann. Nehmen wir an, daß der Koks den Ofen mit 1000° verläßt und daß es uns gelänge, die bis 250° frei werdende, fühlbare Wärme des Kokses wirtschaftlich zu verwerten. Bei

einer mittleren spezifischen Wärme von 0,4 für 1000° und 0,34 für 250° gibt 1 *kg* Koks bei der genannten Abkühlung 315 *Kcal.* ab; je 1 *kg* Kokskohle bedeutet dies bei einer Koksausbeute von 70% einen etwaigen Wärmegewinn von 220,5 *Kcal.*, entsprechend rund 3% des Kohleheizwertes oder 5% des Koksheizwertes. Schon im Jahre 1908 schlug ARNOLD (*A. P.* 842747) vor, den Koks in luftdicht abgeschlossenen Räumen durch passive Gase zu kühlen. Diesen Gedanken haben die heutigen Verfahren zur Trockenkühlung aufgegriffen und erweitert.

SULZER (*Gas- und Wasserfach* **1921**, 204) fährt den heißen Koks in Kübeln zu einem schachtartigen Kühlbehälter (Abb. 249) und läßt ihn aus den hochgezogenen Kübeln in den Schacht ab. Die mit dem Koks in den Behälter gelangende geringe Menge Luft verbrennt einen Bruchteil des Kokses. Der ganze freie Schachtraum ist mit Verbrennungsgasen gefüllt, die von einem Gebläse im Kreislauf umgepumpt werden. Vom Schacht ziehen sie zu Dampfkesseln, wo sie die vom Koks aufgenommene Wärme zur Dampferzeugung abgeben und nachher gekühlt wieder

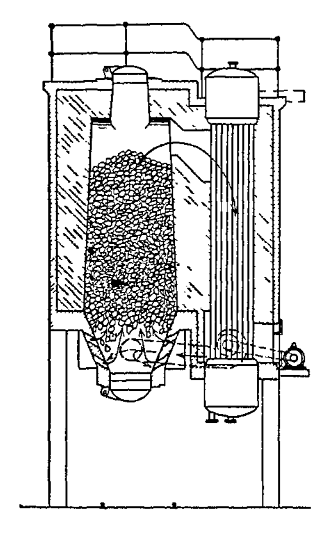


Abb. 249. Koks-Trockenkuhlanlage nach GEBR SULZER, Winterthur.

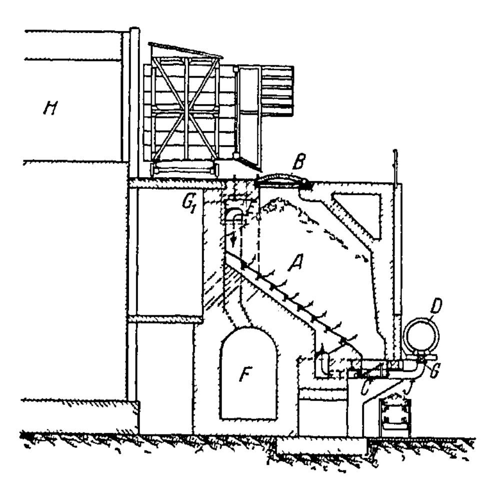


Abb. 250. Kokskuhlofen von F J COLLIN A. G., Dortmund.

zum heißen Koks gelangen. Dieser Kreislauf wird so lange wiederholt, bis der Koks etwa 250° erreicht hat, worauf er am unteren Ende des Schachtes abgezogen wird.

F. J. COLLIN A. G., Dortmund (Abb. 250), pumpt ebenfalls Rauchgase um, verlegt jedoch die Kühlkammern unmittelbar unter die Kammeröffnungen, aus denen der Koks beim Ausdrücken fällt. Neuerdings (*D. R. P.* 429600) überträgt COLLIN die Kokswärme auf das zur Ofenheizung dienende Schwachgas, wodurch dieses vorgewärmt und durch Wassergasbildung aus der Gasfeuchtigkeit angereichert wird.

Nach dem System HELLER-*Bamag* (*Gas- und Wasserfach* **1926**, 903) wird mit Wasser von 140—150° (unter Druck) gelöscht. Das Wasser geht teils in überhitzten Dampf über, teils bildet sich Wassergas. Das Dampf-Wassergasgemisch enthält SO_2, H_2S und NH_3, so daß der Dampf nicht unmittelbar als solcher verwendet werden kann, sondern zum Heizen von Dampfkesseln dient. Nach Kondensation des Heizdampfes verwendet man das Wassergas für sich. Wegen der Verunreinigungen des rohen Gemisches müssen die Apparaturen aus Spezialbronze hergestellt werden.

Literatur betreffend Trockenkühlung: THAU, *Glückauf* **1909**, 855. — WUNDERLICH, *Gas- und Wasserfach* **1921**, 703; **1924**, 150; **1927**, 199. — SCHLÄPFER, *Stahl u. Eisen* **1922**, 1269 — CANTIENY, *Glückauf* **1923**, 333, 357 — ESCHER, *Gas- und Wasserfach* **1924**, 603. — TUPHOLME, *Chem. metallurg. Engin.* **1924**, 574. — BUIJS, *Gas- und Wasserfach* **1927**, 133. — WEISS, La Nature **1927**, 1. — ROON, *Iron Age* **119**, 425. — *Gesundheitsing.* **1927**, 692. — LITINSKY, Trockene Kokskühlung. Leipzig 1922.

D. R. P. SHELDON 222917; ELY und ROLLASON 246162; POHLIG 263766, WALCH 275436; SIEGWART 276272; WÄRMEVERWERTUNGS-GES 276982; ZBINDEN 314661; GEWERKSCHAFT EMSCHER, LIPPE und HEYN 339878; GELSENKIRCHENER BERGWERKS A. G. 353060, ZECHE DE WENDEL und SCHWENKE 348654; BRENDEL 358604; SULZER 369699, 372256, 390438, 397273, 398403, 404254, 416858, 421838, 440095; MILINOVSKI 372996; COLLIN 372255, 429600; FROHNHÄUSER 381109, 414243, 417210, 442595; FREISE 384215, 395089, 395356; KOHLENSCHEIDUNGS-GES. 386740; STILL 392244; POLYSIUS 398062, 417506, 422202; FULSCHER 402414; COBBAERT 413372, 413614; LUDWIG 417163; WAGNER 420233, 420234; REIDELBACH 421431; VON GLINSKI 421999; HELLER 426342; RUHR 429098; MASCHINENFABRIK AUGSBURG-NÜRNBERG 432711; *Bamag*-MEGUIN 435572, 445873, 459734, GEHLE und PÖPELT 442302; WESTFALIA-DINNENDAHL 449010; KOPPERS 458513

Zur unmittelbaren Verladung in Eisenbahnwagen kommt nur der Stückkoks von mehr als 80 *mm* Stärke. Er wird entweder von Hand mit Gabeln geladen oder bei Löschmaschinen in bereits beschriebener Weise vom Kleinkoks getrennt. Den letzteren schafft man zur Koksaufbereitung, wo er gebrochen und gesiebt wird. Man verwendet zum Brechen glatte Walzen mit auswechselbaren Stahlmessern (Abb. 252, Bauart EITLE), die den Koks an einer schräggestellten, gerippten Brechplatte zerschneiden (Abb. 251). Das gebrochene Gut wird mittels Trommel- und Schüttelsiebe in folgende Größen geschieden: 50–80 *mm* Würfel, 35–50 *mm* Nuß I, 20–35 *mm* Nuß II, 10–20 *mm* Nuß III, 5–10 *mm* Nuß IV, unter 5 *mm* Koksasche. Der entstehende Staub wird abgesaugt und in Filtern gewonnen. Den Würfel- und Nußkoks verwendet man zum Betrieb von Zentralheizungen und Gaserzeugern, die Koksasche wird unter Dampfkesseln verheizt oder mit 5% Pech zu Preßkoks geformt und dient ebenfalls als industrielles Feuerungsmittel. Den Koksstaub mischt man statt Magerkohle der Kokskohle bei.

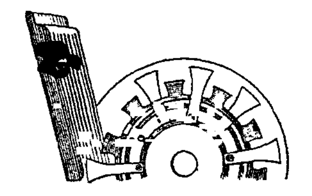


Abb 251 Schnitt durch die Walze und Brechplatte, Bauart EITLE.

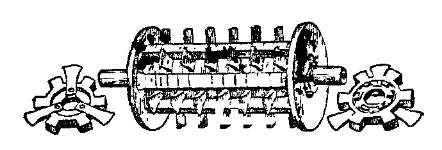


Abb. 252. Walze und Walzenteile eines Koksbrechers, Bauart EITLE.

Literatur betreffend Lösch-, Sieb- und Verladeeinrichtungen; *Ztschr. Berg-, Hütten-Sal.* **1908**, 183. – HAMILTON, *Iron Age* **1908**, 231. – ARNOLD, Eng. News **1908**, 666; *Stahl u. Eisen* **1908**, II, 1413. – GRONO und STÖCKER, *Glückauf* **1910**, 472. – GOODALL, *Iron Coal and Trades Review* **1910**, 162. – AFFELDER und GORDON, ebenda **1910**, 1029 – THAU, *Glückauf* **1911**, 1361. – BARTLETT und SNOW, *Iron Age* **1911**, 1531. – GOHRUM, *Stahl u. Eisen* **1911**, II, 1389. – REUBOLD, ebenda **1912**, II, 1784. – MOLLARD, Gén. civ. **1913**, 163. – SCHOENEBERG, *Journ. f. Gasbel.* **1913**, 998. – THAU, *Stahl u. Eisen* **1914**, I, 494; *Glückauf* **1914**, 321; *Stahl u. Eisen* **1915**, I, 18. – DIETRICH, ebenda **1916**, II, 1053 – HERMANNS, *Feuerungstechnik* **1917** (5), 141

D. R. P. HOFINGHOFF 28532; ALEXANDRE 58812; COLLIN 67905, 207199; GLASMACHERS 137032; MOORE 164423; MEGUIN & Co 191877, 245488, 272287, 292216; GRONO & STOCKER 215530; KÖNIG 245620; KOPPERS 250879, 250880, 276172, 320322, 339210, 343141, 354066, 398000; OFENBAU-GES. 250877; HUMBOLDT 256523; STORL 256574, 268979, 274464; OSTERMEIER 260225; POHLIG 263766; RÖMER 271924; RÜDEL 274162; BLEICHERT 275198; WALCH 275436; GES. F. WÄRMEVERWERTUNG 276982, 279950, 287043; SIEGWART 276272; CHASSEUR 279014; SCHÖNDELING 279251, 283383, 298102, 348331; BREMER 281559; SCHALKER EISENHÜTTE 286689; TERBECK 291416, 310204; NEHRING & CO. 292529; WILHELM 292844, 298103; LUCAN 293827; HINSELMANN 297339, 321510; GOFFIN & DAHLHEIM 298147; BEUTHNER 301099; STILL 301103, 312196, 342476; BLUME 302711; SCHRUFF 303569; EITLE 304321; WOYCZIK 305305, FORDANSKI 312640; PINTSCH und RODDE 325781; WAGNER 331487, 356973, 356046; RHEIN. METALLWAREN- UND MASCHINENFABRIK 332108; POTT 341228, WELLINGTON 342897; MASCHINENFABRIK AUGSBURG-NÜRNBERG 347517, 348913; KRATZ 341828; MÉGUIN und MÜLLER 344871; OSSIG 346116; GEORGS-MARIEN-BERGWERKS- UND HÜTTENVEREIN 347743, 377006; KRAUTH 367428; WILHELMSHÜTTE 382221; GELSENKIRCHENER BERGWERKS A. G. und OPDERBECK 402054.

Der Koks. Da der Verkokungsvorgang bereits bei 400° einsetzt und bei etwa 600° beendet ist, muß man streng genommen jeden entgasten Steinkohlenrückstand als Koks bezeichnen, derart, daß etwa der bei 400–500° gewonnene Coalit PARKERS den Anfang und der bei 1100–1200° erhaltene Hüttenkoks das Ende der Reihe möglicher Koksarten bildet. Im technischen Sprachgebrauch pflegt man jedoch unter „Koks" nur den bei hohen Temperaturen, d. h. mindestens 1000°, gewonnenen Verkokungsrückstand zu verstehen und die anderen Koksarten als „ungar" zu be-

zeichnen. Der bei der Schwelung von Steinkohle zurückbleibende Koks wird als Halbkoks bezeichnet; er bildet in England einen beliebten rauchlosen Brennstoff.

Der gare Koks hat die Gestalt von Säulen oder Stengeln verschiedener Stärke, die manchmal etwas gebogen sind und rechtwinklig zur Heizfläche des Koksofens stehen. Daher stehen diese Säulen im Bienenkorbofen senkrecht und liegen im gewöhnlichen Koksofen waagrecht; bei Sohlenheizung findet man im Unterteil des Kuchens ebenfalls senkrecht stehende Stengel. An der Heizfläche sind die Koksstücke durch gebogene, mattgraue Flächen begrenzt, die in ihrer Gestalt an Blumenkohl erinnern und auch als solcher bezeichnet werden. Von hier aus gehen die Spalten und Risse ins Innere, welche die Säulen voneinander sondern. Je gasreicher die Kohle war, umso rissiger ist der Koks. Durch Stampfen der Kohle wird die Rissigkeit erhöht, durch Zusatz von 10—20% Magerkohle oder Koksasche verringert (SCHREIBER, *Stahl u. Eisen* **1904**, 522). Koks aus Magerkohlen und sehr heißen Öfen zeigt überdies noch Querrisse. Die Farbe des Kokses ist hellsilbergrau bis schwarz. Je reiner die Kohle war, umso heller ist der Koks. Läßt man ihn gar überstehen, so erhöht sich der Metallglanz. Hoher Aschengehalt macht ihn glanzlos, ebenso schmutziges Löschwasser und die Einwirkung der Luft; daher ist schnelles Löschen mit reinem Wasser vorteilhaft. Die Seitenflächen der Koksstücke sind besonders bei sehr fetter Kohle oft schön geperlt und mit haarartigen Gebilden, den Kokshaaren, bewachsen. Sie rühren nach SIMMERSBACH (*Stahl u. Eisen* **1914**, 109) von der Zersetzung von Methan her, während die Zersetzung der schweren Kohlenwasserstoffe schwarze, weiche Überzüge liefert. Garer Koks hat Metallklang, während ungarer beim Anschlagen dumpf klingt. Koks ist stets porös, u. zw. nimmt die Porosität zu mit der Stärke des Kokskohlenkorns, dem Gasreichtum der Kohle und der Schnelligkeit des Verkokens. Gestampfte Kohle liefert Koks mit sehr vielen, aber kleinen Poren (SIMMERSBACH, Kokschemie, Tafel VII und VIII), der Porenraum schwankt von 25—50% (Koks aus Gasretorten hat bis 61% Porenraum). Wegen der Porosität muß man beim Koks zwischen scheinbarem und wirklichem *spez. Gew.* unterscheiden. Nach DEWEY (LÜRMANN, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1884**, 95) beträgt das scheinbare 0,71—0,93 und das wirkliche *spez. Gew.* 1,5—1,8. Von der Porosität hängt auch die Druckfestigkeit ab, derart, daß im allgemeinen der dichteste Koks am festesten ist (OTT, Vergleichende Untersuchungen von rheinisch-westfälischem Gießerei- und Hochofenkoks, 1905). Bei westfälischem Koks beträgt die Festigkeit etwa 90—160 *kg/cm*². Durch Stampfen der Kohle wird sie erhöht, bei Saarkohle z. B. um 100%. Wichtiger als die Druckfestigkeit ist die sog. Zerreiblichkeit. Ein Maß dafür gibt die Abriebmenge, die man durch Drehen des Kokses in Siebtrommeln oder Kombinationen von Siebtrommeln und Kugelmühlen ermittelt (SIMMERSBACH, *Stahl u. Eisen* **1913**, 514; RICE, ebenda **1921**, 1577; DÖRFLINGER, ebenda **1927**, 1867).

Die chemische Zusammensetzung (s. auch Bd. **II**, 636) des Kokses ist qualitativ dieselbe wie die der Kohle; sämtliche in dieser enthaltenen Elemente sind auch in jenem vertreten. Doch ist quantitativ eine Verschiebung zugunsten des Kohlenstoffs eingetreten, die den Koks dem Anthrazit ähnlich macht. STREIT fand für Koks, berechnet auf wasser- und aschefreie Substanz, folgende Werte in Prozenten:

	C	H	O	N	S	Heizwert *Kcal*
Gießereikoks:						
Ruhr	96,15—97,22	0,31—0,61	0,92	1,40	0,92—1,49	7861—7952
Saar	96,85	0,30	0,88	0,56	1,41	7847
Frankreich	96,48	0,49—0,64	1,00	1,10—1,39	0,65—0,78	7880—7988
Hochofenkoks:						
Frankreich	96,33—97,17	0,52—0,55	0,91—1,01	0,35—1,18	0,94—1,02	7894—7951
Brechkoks.						
Ruhr	96,75—96,83	0,36—0,64	1,44—1,60 (O + N)		1,01—1,37	7898—7977
Saar	96,59	0,40	1,64 (O + N)		1,37	7918

Der Kohlenstoffgehalt schwankte also um 1%; relativ stärkere Abweichungen zeigten die anderen Elemente. Die Unterschiede werden durch den Grad der Entgasung bedingt. Im übrigen werden die Verschiedenheiten in der Zusammensetzung durch den Aschengehalt (s. Bd. II, 636, 654) herbeigeführt, während die Kokssubstanz nur geringe Abweichungen zeigt. PARRY (*Chem. News* **35**, 98), THÖRNER (*Stahl u. Eisen* **1886**, 71) und BELL (ebenda **1885**, 300) haben nachgewiesen, daß Koks stets Gase eingeschlossen enthält, u. zw. CO_2, CO, H_2, CH_4 und N_2, die er erst beim starken Glühen im luftverdünnten Raum abgibt. Ihre Menge beträgt 0,25–2,4%. Bezüglich der Entzündlichkeit steht der Koks an letzter Stelle von allen Brennstoffen; seine Entzündungstemperatur liegt bei 700°. Die spezifische Wärme beträgt nach OTTO (Dissert. Breslau 1913) bei 750° 0,377, bei 840° 0,390, bei 950° 0,394 und bei 1050° 0,400. Nach TERRES und SCHALLER (*Gas- und Wasserfach* 1922, 832) berechnet sich die mittlere spezifische Wärme von trockenem Koks nach der Formel $\frac{x}{100} \cdot C_a + \frac{y}{100} \cdot C_k$, wenn x der Prozentgehalt an Asche und y der an Reinkoks ist und C_a die spezifische Wärme von Quarz und C_k die von Graphit bedeutet. Die Wärmeleitfähigkeit zwischen 0 und 100° ist nach RICHARDS 0,00044 für gepulverten Koks.

SIMMERSBACH (Kokschemie, 243) stellt an guten Koks folgende Anforderungen:

	Hochofenkoks	Gießereikoks I		Gießereikoks II
Asche	9%	8%	Maximum	9%
Wasser	5%	5%	Maximum	5%
Schwefel	1,0–1,25%	1%	Maximum	1–1,25%
Staub	6%	6%	Maximum	–
Porenraum	50%	40%	Maximum	–
Minimale Druckfestigkeit in kg/cm^2	100	100		–

Schon im vorigen Jahrhundert war es bekannt, daß sich verschiedene Kokssorten bei der Verbrennung verschieden verhalten. Man unterschied zwischen leichter und schwerer verbrennlichem Koks und drückte damit aus, daß die Geschwindigkeit der Reaktion $C + O_2 + 3{,}76\,N_2 \rightarrow CO_2 + 3{,}76\,N_2$ von Koks zu Koks wechselt. Diese Eigenschaft nannte man Verbrennlichkeit (THÖRNER, *Stahl und Eisen* **1886**, 71). Das wechselnde Verhalten verschiedener Kokssorten beschränkt sich jedoch nicht allein auf die obige Verbrennungsreaktion, sondern zeigt sich auch bei den Reaktionen des Kokses mit Wasserdampf ($C + H_2O \rightleftarrows H_2 + CO$; $C + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2 + CO_2$) und Kohlendioxyd ($C + CO_2 \rightleftarrows 2\,CO$). Man schlug deshalb später die allgemeine Bezeichnung Reaktionsfähigkeit vor (BUNTE, *Gas- und Wasserfach* **1922**, 594; BÄHR, *Stahl und Eisen* **1924**, 1; AGDE, *Glückauf* **1927**, 1267). Als Sonderausdruck – soweit es sich um die Vergasungsgeschwindigkeit von Koks mit Kohlendioxyd handelt – wurde noch der Name Reduktionsfähigkeit eingeführt (AGDE und SCHMITT, Theorie der Reduktionsfähigkeit von Steinkohlenkoks. Halle a. d. Saale 1928). Die Unterschiede in den Brenn- und Vergasungsgeschwindigkeiten verschiedener Kokssorten gehen bei allen erwähnten Reaktionen parallel (Het Gas **1927**, 37, 154), derart, daß von zwei Koksen der leichter verbrennliche auch mit Wasserdampf oder Kohlendioxyd leichter bzw. rascher reagiert. KOPPERS (*Stahl und Eisen* **1921**, 1173, 1254) wies auf Grund der Arbeiten von HOWLAND auf die große praktische Bedeutung der Reaktionsfähigkeit für die Verwendung von Koks im Hochofen hin; der Koksverbrauch wird nämlich (auf die gleiche Eisenmenge bezogen) umso größer, je reaktionsträger ein Koks ist.

Die Reaktionsfähigkeit eines Kokses hängt von der Art und Menge des dem Reaktionsgas ohne längere Diffusion zugänglichen Kohlenstoffes ab, also von der Oberflächengestaltung, u. zw. ist es der amorphe Kohlenstoff, der die höchste Reaktionsgeschwindigkeit besitzt (AGDE und VON LYNCKER, *Gas- und Wasserfach* **1927**, 1916; Teer und Bitumen **1929**, 309).

Literatur über Koks und seine Beurteilung: SCHREIBER, *Stahl und Eisen* **1904**, 521; THAU; *Glückauf* **1907**, 277; *Stahl und Eisen* **1907**, I, 447; II, 1271; SIMMERSBACH, ebenda **1909**, II, 1551, **1913**, I, 512; ORTHEY, Gießereiztg. **1910**, 197; KNOWLES, Coll. Guard. **1910**, 357; MOLDENKE, Foundry **1911**, 200; GOODIN, Iron and Coal Trades Rev. **1911**, 1051; THALER, Bergwerks-Ztg **1913**, 421; BRANDT, Die Gießerei, **1914**, 104; BRASSERT, The Blast furnace and Steel Plant **1915**, 834. – Wassergehalt: *Stahl und Eisen* **1908**, I, 800; II, 997, 1325; *Glückauf* **1908**, 1601; *Stahl und Eisen* **1912**, II, 995; WAGENER, *Fer.* **1913**, 321; Dissert. Aachen 1913. – GLUUD, Handbuch der Kokerei, Halle a. d Saale 1927. – DAMM, Kokereiausschuß, Ber. Nr. 30. – Archiv für Eisenhüttenwesen **1928/29**, 59. – HOCK, Kokereiwesen, Dresden und Leipzig 1930. – Schwefelgehalt: BOLLING,

Iron Age **1908**, 760; SIMMERSBACH, *Stahl und Eisen* **1913**, II, 2027, CAMPBELL, ebenda **1913**, I, 831. – Aschegehalt. HOOPER, *Engin-Mining Journ* **1909**, 899; WAGENER, *Stahl und Eisen* **1915**, II, 1257. – Asche- und Schwefelbestimmung: SHIMER, Chem. Eng. **1909**, 95; *Stahl und Eisen* **1909**, II, 2031; ULLMANN und BUSCH, Chem. Eng **1909**, 130; *Stahl und Eisen*, **1909**, II, 2031, HOLLIGER, *Ztschr. angew Chem.* **1909**, 436, DENNSTEDT, ebenda **1909**, 677. – Reaktionsfähigkeit: HÄUSSER und BESTEHORN, Verbrennlichkeit von Huttenkoks in technischen Kornungen. Halle a. d. Saale 1926; KOREVAAR, Verbrennung im Gaserzeuger und im Hochofen. Halle a d Saale 1927; MEZGER und PISTOR, Reaktionsfähigkeit des Kokses. Halle a d. Saale 1927; Teer und Bitumen **1926**, 569, 586, 603; AGDE und SCHMITT, Theorie der Reduktionsfähigkeit von Steinkohlenkoks Halle a d. Saale 1928 (Literatur[1]).

Die Gewinnung der Nebenerzeugnisse. Das aus den Ofenkammern austretende, flüchtige Erzeugnis der Verkokung, das Rohgas, ist ein braungelbes Gemisch von Gasen und Dämpfen, dessen Temperatur 400–500° beträgt. Es stellt das Zersetzungsprodukt von primären Kohledestillationsprodukten ursprünglich konstanter Zusammensetzung dar. An Gasen sind darin vornehmlich enthalten: Wasserstoff, Methan, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Stickstoff, Ammoniak, Schwefel- und Cyanwasserstoff, an Dämpfen Wasserdampf, Benzol und Homologe, Naphthalin, Schwefelkohlenstoff sowie Teer. Wie die Abb. 244, 245 und 246 zeigen, leitet man das Rohgas durch (gußeiserne) Steigrohre, die mit Tellerventilen geschlossen werden können, in die Teervorlage, einen mit schwacher Neigung verlegten U-förmigen Trog, der gasdicht verschlossen ist und sich über die ganze Ofenbatterie hinzieht. Diese Vorlage kann sowohl aus Schmiede- wie aus Gußeisen hergestellt sein, doch ist besonders bei Verkokung kochsalzreicher Kohlen das letztere vorzuziehen, da Schmiedeeisen durch das entstehende Chlorammonium bald zerfressen wird. Man bringt in gewissen Abständen mit Stopfen verschlossene Putzlöcher in der Vorlage an, durch die der Dickteer mit gebogenen Eisen zum Teerkasten fortgeschoben werden kann. Zur Vervollständigung der Reinigung wird die Vorlage überdies zeitweilig mit dünnem Teer oder bei neueren Anlagen mit Ammoniakwasser (s. Abb. 246) gespült.

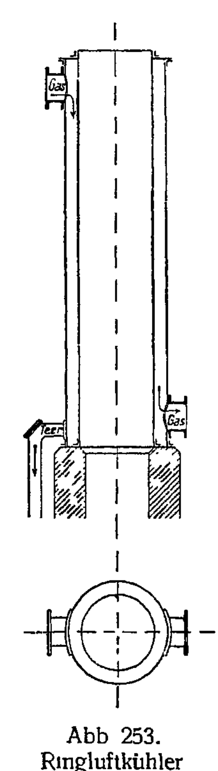
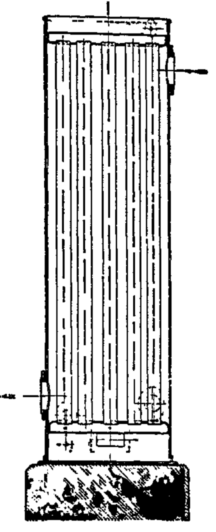


Abb 253. Ringluftkühler aus VOLKMANN.



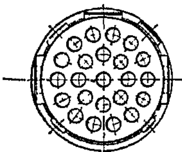


Abb 254 Schnitt durch einen Wasserrohrenkühler.

D R P betreffend Steigrohr und Vorlage: SIROHMER & SCHOLZ 13395, 16807; HEGENER 13996; BOECKING & CO. 99540; SCHNILWINDT 134 445; TRUMP 163 364; SALAU & BIRKHOLZ 197 408, BREMER 209 645; DR. C. OTTO & COMP. 218 722; MÜLLER 221 558; RICKERS & KLINKE 223 259, BREUER & CO 231 725, MICHALSKI 238 364, GRONO 268 781; SCHULER 280 747; COLLIN 428 791; DR. C OTTO & COMP. 444 013.

Von der Vorlage aus gelangt das Rohgas durch eine zu Tage und mit Gefälle verlegte Rohrleitung zur Kühlanlage, in der es durch Luft- und Wasserkühlung von Wasser- und Teerdämpfen befreit wird. Als Luftkühler benutzt man hohe Eisenblechzylinder von flacheiförmigem Querschnitt oder wie in den Gaswerken 2 ineinandergesetzte Zylinder von kreisrundem Querschnitt (Abb. 253), deren Zwischenraum 100–150 *mm* weit ist, sog. Ringluftkühler. Die lichte Weite des Außenmantels beträgt 700–3000 *mm*, die des inneren 500–2700 *mm* bei Höhen bis zu 18 *m*. Oft verlängert man den inneren Zylinder noch durch einen Schornsteinaufsatz, in dem eine Klappe zur Regelung des Zuges angebracht ist. Das Gas tritt oben in die Kühler ein und unten aus.

Die Wasserkühler sind in ihrer einfachsten Form (Abb. 254) Blechzylinder von 600–3000 *mm* Durchmesser und Höhen bis zu 15 *m* und mehr. Man teilt sie

durch Querwände in 3 Räume. Der oberste und unterste Raum sind von geringer Höhe und durch eine Anzahl in die Böden eingewalzter, schmiedeeiserner Röhren miteinander verbunden und unten an die Wasserleitung, oben an die Abflußleitung angeschlossen. Das Gas tritt oben in den von Röhren durchzogenen mittleren Raum ein und zieht unten ab. Gas und Wasser bewegen sich also im Gegenstrom zueinander. Bei gemischter Luft- und Wasserkühlung rechnet man für 100 m^3 Gas in 24^h 0,75 m^2 Luft- und 0,75—1,25 m^2 Wasserkühlfläche, wenn das Gas um etwa 80^0 abgekühlt werden soll.

Durch die Kühlung werden aus dem Gase Wasserdampf sowie Naphthalin entsprechend den Sättigungsdrücken und ein Teil des Teerdampfes abgeschieden. Etwa 30% des NH_3 werden von dem kondensierten Wasser als „fixe Salze" oder als Carbonat aufgenommen. Um die Kondensation an Ammoniak und Benzol zu verstärken, führt man nach dem *D. R. P.* 171 203 von Dr. C. Otto & Comp. die Kondensationserzeugnisse der Vorlage zum Ausgangspunkt der letzteren zurück. Hier werden sie wieder durch das heiße Gas verdampft, so daß letzteres am Rückflußpunkt viel reicher als vorher an Wasser- und Teeröldämpfen ist. Nach dem *D. R. P.* 138 250 von Heinemann soll man dem gekühlten Gase Dampf zusetzen und es darauf nochmals kühlen, um mehr Teer und Ammoniak abzuscheiden. Man hat auch versucht, das Rohgas in Ringkühlern mit den zu den Öfen strömenden Reingasen im Gegenstrom zu kühlen, wodurch man an Kühlwasser spart und das Heizgas auf 100^0 vorwärmt (*Glückauf* **1907**, 264).

In Abb. 255 ist eine direkte Gaskühlanlage mit Auswaschung des Naphthalins nach *D. R. P.* 387 903 von Dr. C. Otto & Comp., Bochum, dargestellt.

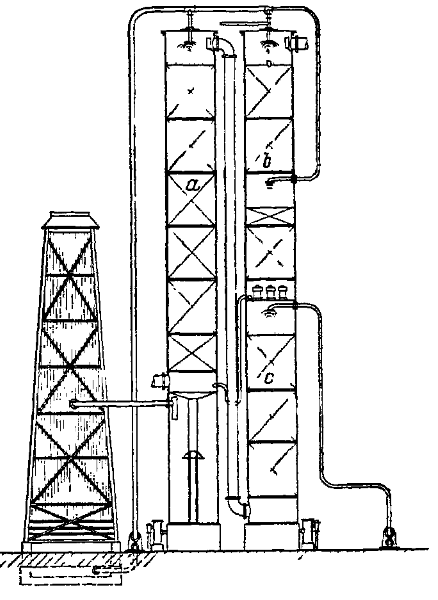


Abb. 255.
Gaskühlanlage mit Auswaschung des Naphthalins von Dr. C. Otto & Comp., Bochum.

Die Gaskühlanlage besteht aus einem Vorkühler *a* und einem Tiefkühler. In den Vorkühler tritt das Gas mit ungefähr 50^0 ein und wird im Gegenstromverfahren mit Wasser auf 30^0 heruntergekühlt. Es gelangt dann in den Naphthalinwascher *c*, in dem durch eine Waschung mit an Benzol gesättigtem warmem Waschöl das Naphthalin aus dem Gase entfernt wird, ohne daß eine Aufnahme der leichtsiedenden Bestandteile des Waschöles durch das Gas erfolgt. Ein besonderes Öl ist also für die Entfernung des Naphthalins nicht erforderlich. Nach dieser Waschung ist eine sehr tiefe Gaskühlung ermöglicht ohne Gefahr von Naphthalinverstopfungen, was für die spätere Benzolauswaschung von Bedeutung ist.

Literatur: Perrissini, *Journ. f. Gasbel.* **1880**, 568; Lurmann, ebenda **1884**, 639; **1895**, 17; Reutter, ebenda **1896**, 186; Brown, **1902**, 630; Colman, ebenda **1905**, 242; Klönne, ebenda **1905**, 1137; Viehoff, ebenda **1907**, 388; Beuthner, ebenda **1913**, 354; Hermanns, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1913**, 1726.

D. R. P.: Walker 33388; Mohr 33412; Ruppert 39759; Mackay 55459; Hardt 60631; Dworkowitsch 68081; Horn 78022; Fleischhauer 83094; *Bamag* 104 639, 219 214, 229 567; Nordstern 157 000; Bayenthal 213 687; Grossmann 218 674; Moll & Cie. 289 340.

Da der eigene Druck des Gases zur Überwindung der Widerstände in der Reinigung nicht ausreicht, muß man das Gas aus den Öfen absaugen und durch die Reinigungsvorrichtungen hindurchdrücken. Hierzu verwendet man Saugvorrichtungen, die unmittelbar hinter der Kühlanlage in die Gasleitung eingeschaltet werden. In Kokereien werden hierfür neben langsam laufenden Saugern (z. B. solchen von Beale) in neuerer Zeit hauptsächlich schnell laufende, sog. Turbogebläse, s. Bd. **IV**, 709, verwendet. Diese haben den Vorteil, daß sie nicht nur gasfördernd,

sondern auch reinigend wirken, indem sie Teernebelteilchen niederschlagen. Sie arbeiten in mehreren Stufen. Das in der Mitte angesaugte Gas wird durch die Zentrifugalkraft gegen den Rand gepreßt und tritt von dort in die Mitte des zweiten Stufenrades und so fort, bis der gewünschte Enddruck erreicht ist. Bei einer Stundenleistung von 6000—72000 m^3 werden Drucke von 600—2600 *mm* WS erreicht. Die Drehzahl ist 3000—5000 je 1′, während die langsam laufenden Sauger 70—80 Umdrehungen in 1′ machen. Neben diesen Apparaten sind, jedoch sehr selten, auch Kolbensauger (s. Pumpen) und Kapselradgebläse in Gebrauch.

Zur Regelung der Saugung versieht man die Sauger mit einer Umgangsleitung nebst eingebautem Schieber, der nach Bedarf von Hand bedient wird. Besser ist der Einbau eines Umgangsreglers (Abb. 256) an Stelle des Schiebers. Er besteht aus einem gußeisernen zylindrischen Unterteil mit Gasein- und -ausgang *A* und *B* und dem Ventilkörper *C*; auf diesem steht der Wasserbehälter *N* mit der Glocke *D* und dem Führungsrohr *F*. Die mit Schwimmkästen versehene Glocke, die durch die Führungsstange mit dem Ventil fest verbunden ist und in der Behälterfüllung schwimmt, steht mit der Saugseite *B* in Verbindung und erhält von ihr aus einen gewissen Auftrieb, der durch Beschweren mit Gewichten so weit ausgeglichen wird, daß in der Vorlage ein Druck von ± 0 herrscht. Fällt der Druck, so senkt sich die Glocke, öffnet das Ventil und läßt von der Druckseite so viel Gas zur Saugseite übertreten, daß auf letzterer wieder der verlangte Druck herrscht. Steigt der Druck, so hebt sich die Glocke und schließt das Ventil. Sollte jedoch infolge Versagens des Saugers der Druck noch weiter steigen, so erreicht die Glocke ihren höchsten Stand und öffnet dabei das Ventil nach oben hin (s auch Druckregler, Bd. IV, 9).

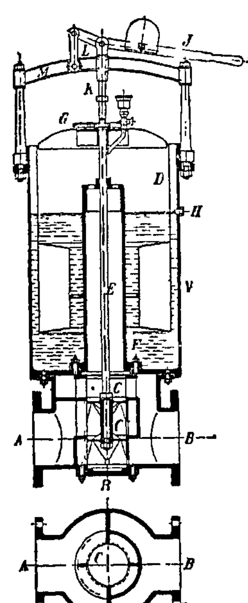
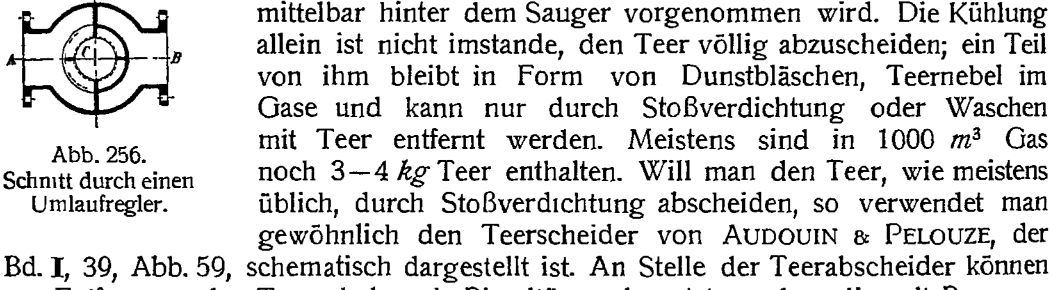


Abb. 256.
Schnitt durch einen Umlaufregler.

Literatur betreffend Gassauger: *Journ. f. Gasbel.* **1889**, 629; BLUM, ebenda **1892**, 336; HUNDT, ebenda **1892**, 415; DONKIN, J. des usines à gaz **1894**, 138; CHEVILLAT, *Rev. ind.* **1894**, 423; PINTSCH, *Journ. f. Gasbel.* **1904**, 96; PFUDEL, ebenda **1909**, 693; THAU, ebenda **1913**, 17; *Glückauf* **1920**, 901, 925. *D. R. P.*: SCHIMMING 44696; *Bamag* 71295, 75074; SCHUMANN & KUCHLER 87749; BREMER & COLLIN 161 343.

Literatur betreffend Umgangsregler: BLUM, *Journ. f. Gasbel.* **1887**, 156; RAUSER, ebenda **1902**, 89; ELSTER, ebenda **1908**, 753. *D. R. P.*: KLONNE 48894; *Bamag* 91609, 137 079, 139 928; DE VILAR 207 396.



Sofern man das Kokereigas noch für andere Zwecke als die der Ofenheizung verwenden will, muß man es einer weiteren Teerscheidung unterziehen, die zweckmäßig unmittelbar hinter dem Sauger vorgenommen wird. Die Kühlung allein ist nicht imstande, den Teer völlig abzuscheiden; ein Teil von ihm bleibt in Form von Dunstbläschen, Teernebel im Gase und kann nur durch Stoßverdichtung oder Waschen mit Teer entfernt werden. Meistens sind in 1000 m^3 Gas noch 3—4 *kg* Teer enthalten. Will man den Teer, wie meistens üblich, durch Stoßverdichtung abscheiden, so verwendet man gewöhnlich den Teerscheider von AUDOUIN & PELOUZE, der Bd. I, 39, Abb. 59, schematisch dargestellt ist. An Stelle der Teerabscheider können zur Entfernung der Teernebel auch Rieseltürme benutzt werden, die mit RASCHIG-Ringen (s. Bd. V, 439) gefüllt sind und am besten wirken, wenn dafür Sorge getragen wird, daß im Rieselturm ein Temperaturgefälle besteht.

Das zu reinigende Gas läßt man möglichst warm von unten in einen Rieselturm eintreten, dem von oben kalter Teer zufließt. Indem er das Gas im Gegenstrom abkühlt, erwärmt sich der Teer. Er tritt am unteren Ende des Rieselturmes in einen Vorratsbehälter, wird von da behufs Abkühlung durch eine von Wasser bespülte Rohrschlange gedrückt und gelangt von da wieder auf den Rieselturm. Die gute Entnebelung ist anscheinend darauf zurückzuführen, daß sich im oberen kühleren Teil des Rieselturmes die leicht flüchtigen Bestandteile des Teeröles, wie Benzol, in Tropfenform niederschlagen und hierbei den Nebelstaub einhüllen und mit niederreißen.

Schließlich benutzt man auch Teerstrahlreiniger, in denen der Teer durch Einspritzen eines sich fein verteilenden Teerstrahles ausgewaschen wird (DR. C. OTTO & COMP., *D. R. P.* 203 254, 204 576, 270 413, 231 408, 243 605, 248 829, 293 073).

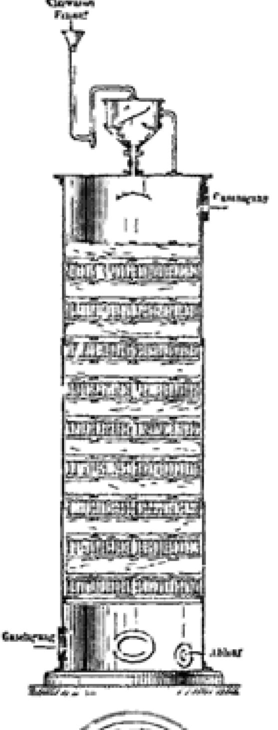
Ferner sei auf die bereits erwähnte Feinteerabscheidung in den Turbosaugern hingewiesen sowie auf die THEISEN- und STRÖDER-Wäscher (Bd. V, 513ff.).

Die im Gas verbleibende Teermenge beträgt hinter den PELOUZE-Apparaten etwa 0,2 bis 0,5 *g* je 1 m^3, hinter einem Turbogebläse 0,08 bis 0,2 *g* und bei der elektrischen Entteerung (Bd. IV, 396; WEYL, *Stahl u. Eisen* **1926**, 1863), die sich auf Kokereien bisher nicht einbürgern konnte, ungefähr 0,06 *g*.

Den Teergehalt des Gases bestimmt man quantitativ am besten durch Filtrieren mittels getrockneter Glaswolle und Bestimmung der Gewichtszunahme nach neuerlichem Trocknen. Einen rohen Anhaltspunkt erhält man, wenn man das Gas gegen weißes Papier strömen läßt und die auftretende Farbung beobachtet.

Literatur: FLEISCHHAUER, *Journ. f. Gasbel.* **1887**, 27; LEYBOLD, ebenda **1893**, 141, 585; EVERITT, ebenda **1905**, 373; NIVEN, ebenda **1907**, 922; CLAYTON, ebenda **1907**, 969; MAZERON, ebenda **1914**, 877; BERTELSMANN-SCHUSTER, Technische Behandlung gasförmiger Stoffe. Berlin 1930

D. R. P.: Bamag 48876, 119 664, 282 357; SCHUMANN & KÜCHLER 67767; GOTZ 70190; SOC. ANON. P. L. FABRIC. DES COMPTEURS 136 646, 454 826; PLANTINGER 144 003; GEIDEL 152 374; CROON 163 466; DEUTZ 161 278, 289 917; BOYD 162 579; WAGNER 216 309; ZIMMERMANN & JANSEN 218 003; STEGER 224 425, 226 537; WILTON 228 7c2; GROSSMANN 231 324; MÜLLER 256 865; SPIEGEL & MELTZER 260 415; DR C. OTTO & COMP. 211 577, 228 871; SOLVAY & CO. 231 379; LIGNOJEN 420 167; PINTSCH 431 894; NOLZE 441 493.



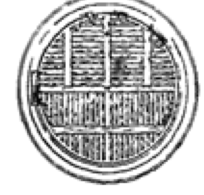


Abb. 257. Hordenwascher.

Ammoniakgewinnung. Auf die Teerscheidung folgt die Waschung des Gases mit Wasser oder Schwefelsäure zur Gewinnung des Ammoniaks, mit schweren Teerölen zur Gewinnung des Benzols, der man manchmal noch eine Kühlung durch REUTTER- oder andere Intensivkühler (s. Leuchtgas) vorangehen läßt und je nach der Art der Verwendung des Gases vorher eine Entfernung des Schwefelwasserstoffs auf trockenem oder nassem Wege. In dem Maße, wie man an die Reinheit des Gases gesteigerte Anforderungen stellt, bemüht man sich, auch den Cyanwasserstoff zu entfernen (s. Bd. **III**, 498).

Zur NH_3-Auswaschung mit Wasser (nach dem indirekten Verfahren) benutzte man in der Kokerei früher vielfach Glockenwascher, die den Kolonnenabtreibern der Ammoniakfabrikation (s. Ammoniak, Bd. **I**, 355) nachgebildet waren. Heute bedient man sich allgemein der Skrubber oder Hordenwascher, die aus der Leuchtgasindustrie übernommen worden sind. Wie Abb. 251 zeigt, sind dies hohe Blechzylinder, mit Holzhorden gefüllt, die durch Kippgefäße oder Spritzen mit Wasser (bzw. Teeröl) beschickt werden. Die Holzhorden (Abb. 258) sind aus Brettchen mit Tropfnasen zusammengesetzt und verteilen die Waschflüssigkeit sehr gleichmäßig, so daß dem von unten aufsteigenden Gase eine sehr große, benetzte Fläche dargeboten wird. Der Durchmesser dieser Wascher beträgt 1,5–2 *m*, die Höhe bei Ammoniakwaschern bis 6 *m*, bei Benzolwaschern 12 *m* und mehr. Man schaltet stets mehrere Wascher hintereinander und benutzt den Ablauf des einen zum Berieseln des andern derart, daß das ungewaschene Gas mit der am meisten angereicherten Waschflüssigkeit in Berührung kommt, während der letzte Wascher mit frischer Waschflüssigkeit beschickt wird. Bei den Ammoniakwaschern wird auch das Niederschlagswasser aus der Vorlage und den Kühlern, u. zw. zum Waschen des ungewaschenen Gases, benutzt. Man wäscht das Ammoniak meist bis auf 0,1–1 *g* in 100 m^3 Gas aus und erhält ein Wasser mit 0,8–2% Ammoniak, das in bekannter Weise (s. Ammoniak, Bd. **I**, 353 ff.) auf Ammoniak verarbeitet wird.

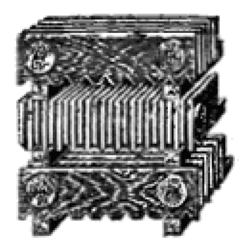


Abb. 258. Holzhorde fur Hordenwascher.

Eine Nebenproduktenanlage mit Ammoniakgewinnung nach dem indirekten Verfahren von DR. C. OTTO & COMP., Bochum, ist in Abb. 259 wiedergegeben. Die Abb. 259 stellt eine Nebengewinnungsanlage dar, wie sie auf ZECHE BRUCHSTRASSE der VEREINIGTEN STAHLWERKE A.-G. gebaut wurde. Für die Ammoniakgewinnung

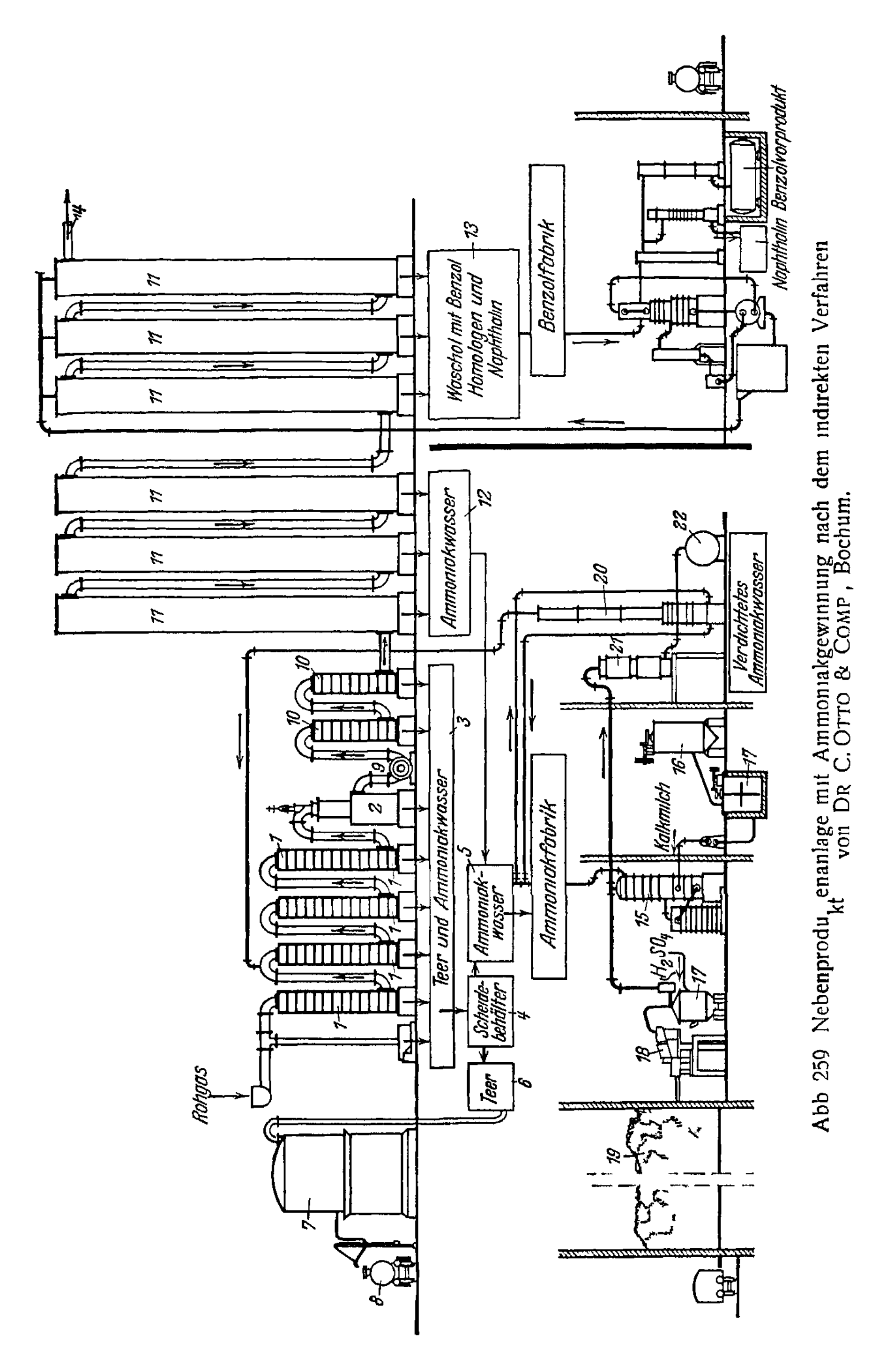


Abb 259 Nebenproduktenanlage mit Ammoniakgewinnung nach dem indirekten Verfahren von Dr C. Otto & Comp., Bochum.

hatte man das indirekte Verfahren gewählt wegen der vielleicht in späteren Jahren unsicheren Absatzmöglichkeit des schwefelsauren Ammoniaks, da bei diesem Verfahren auch die Möglichkeit besteht, das Ammoniak in anderer Form zu gewinnen. Es wurde eine Apparatur für die Herstellung verdichteten Ammoniakwassers vorgesehen.

Durch eine mit Gefälle verlegte schmiedeeiserne Leitung gelangt das Rohgas zur Kuhlanlage. Es durchstreicht zunächst 4 Querrohrkühler *1* und verliert dann die restlichen Teerbestandteile in einem mit Teerwasser beschickten Teerstrahler *2*. Alles anfallende Kondensat wird in einem schmiede-

eisernen Behälter *3* gesammelt und in einen hochstehenden Scheidebehälter *4* gepumpt. Dem Umlaufbehälter *5* fließt das sich abscheidende Ammoniakwasser zu; der Teer dagegen, der nach *6* läuft, wird in einem ebenfalls hochstehenden Teerverladebehälter *7* gesammelt und kann von hier aus direkt in die Kesselwagen *8* zum Versand kommen.

Das in der Abbildung angedeutete Turbogebläse *9* dient zur Gasförderung und ist mit Dampfturbinenantrieb versehen. Zur Reserve dient ein gleiches Gebläse mit elektrischem Antrieb. Die Förderung des Kühlwassers geschieht durch eine Zentrifugalpumpe, die ebenfalls durch eine Dampfturbine angetrieben wird. Der Abdampf der beiden Turbinen findet in der Ammoniakfabrik Verwendung. Um die Kompressionswärme wieder abzugeben, wird das Gas anschließend durch zwei kleinere Schlußkühler *10* geschickt. Danach durchströmt es von unten nach oben sechs Hordenwäscher *11*. Hiervon werden die ersten drei im Gegenstrom zum Gase mit Wasser berieselt, so daß oben aus dem dritten Wascher das Gas ammoniakfrei austritt. Das ablaufende ammoniakhaltige Wasser wird in *12* vereinigt mit dem Ammoniakwasser der Gaskühlanlage der Ammoniakfabrik zugeleitet.

In gleicher Weise gibt das Gas in den letzten drei Waschern sein Benzol an gegenströmendes Waschöl ab, das von *13* aus zur Benzolfabrik gepumpt wird. Das von Ammoniak und Benzol befreite Gas, das bei *14* austritt, wird unter Zwischenschaltung eines Gasbehälters den Verwendungsstellen zugeleitet und kann entweder zur Beheizung der Koksöfen mit Verwendung des Überschußgases im Kesselhause oder zur Ferngasversorgung dienen.

Die gesammelten Ammoniakwasser können wahlweise auf Sulfat oder auf verdichtetes Ammoniakwasser verarbeitet werden. Bei der Gewinnung von Sulfat wird das Rohwasser in einem Kolonnenapparat *15* unter Zusatz von Kalkmilch mit Dampf erhitzt. Für eine stets gleichmaßige Kalkmilch sorgt eine Kalkaufbereitungsanlage *16* und *17*. Anschließend leitet man die freigewordenen ammoniakhaltigen Dämpfe in einen mit Schwefelsäure beschickten Sättiger. Nach dem Abschleudern *18* wird das entstandene Ammoniumsulfat durch eine pneumatische Förderanlage zum Ammonsulfatlager *19* gefördert und gleichzeitig getrocknet.

Soll verdichtetes Ammoniakwasser bereitet werden, so fließt das Rohwasser, bevor es zum Kolonnenapparat gelangt, in einen Entsäurer *20*, in dem es durch Erhitzen von CO_2 und H_2S (Bd. **I**, 359) befreit wird. Den Kolonnenapparat verläßt ein Ammoniak-Wasserdampf-Gemisch, das einem Plattenkühler *21* zuströmt. Das im oberen Teile dieses Kühlers kondensierte schwach ammoniakalische Wasser fließt in den Kolonnenapparat zurück. Dagegen kondensiert sich in seinem unteren Teil der Rest des Wasserdampfes mit dem gesamten Ammoniak zu einer 20%igen Ammoniaklösung, die nach *22* läuft.

Die auf der Abbildung gezeichnete Benzolfabrik dient der Herstellung von waschbarem Rohbenzol, Naphthalin u. s. w. Die Wirkungsweise ist in Abb. 261 beschrieben.

Statt der stehenden Hordenwascher verwendet man stellenweise auch liegende, mit Horden, Kugeln od. dgl. gefüllte sog. Standardwascher (s. Leuchtgas), die in mehrere untereinander verbundene Kammern geteilt sind, deren jede einem Wascher entspricht. Bei ihnen wird entweder die Füllung oder der ganze Wascher gedreht. Sie wirken wesentlich stärker als Skrubber, finden jedoch mehr Anwendung in der Leuchtgasfabrikation als in der Kokerei (s. Leuchtgas).

Literatur: BUEB, *Journ. f. Gasbel.* **1891**, 267; LEYBOLD, ebenda **1892**, 492; **1893**, 141; BURSCHELL, ebenda **1894**, 342; BURGEMEISTER, ebenda **1897**, 85; **1903**, 784; KIRKHAM, ebenda **1899**, 115; ZSCHOCKE, ebenda **1901**, 413; BORRMANN, ebenda **1911**, 531; JOHNS, ebenda **1911**, 583; FUNCK, ebenda **1914**, 178; *Wasser und Gas* **1916**, 384; TERRES und WEISER, *Gas- und Wasserfach* **1920**, 708; LUTHER, *Glückauf* **1923**, 314; MEZGER und PAYER, *Gas- und Wasserfach* **1925**, 690; GLUUD, *Glückauf* **1926**, 747.

D. R. P. Kolonnenwascher: KLÖNNE 31058, 31499, 35890; ROHRMANN & HILLER 34398; EFLÜCKE 36600; FLEISCHHAUER 38303; SCHIMMING 44164; DOWSON 48093; KÖRTING 65524; GUILLEAUME 122 471; BOUDREAUX & VERDET 126 838; HOPKINS 149 875, 150 884.

Hordenwascher: GREVENBERG 34159; LANGEN 38283, 42903; HORN 62126; BREUER 84520; FLEISCHHAUER 86756; HIRZEL 96228; WALTER 103 510; KIDERLEN 114 753; BURGEMEISTER 147 365; GULDLIN 151 088; CAPITAINE & CO. 153 616; OTT 183 519; DE VILAR 202 021; A.-G. FÜR KOHLENDESTILLATION 202 432; DOHERTY 209 826; DUNKER & CO. 224 726; MÜLLER 245 809; SCHEER 244 920.

Standardwascher: RUPPERT 40262; HULLETT & CHANDLER 49709, 183 238; HEMPEL 69604; LEDIG 71577; FLEISCHHAUER 76084; ZSCHOCKE 109 855, 177 767; NAEF 138 694; CLEMANG 137 757; *Bamag* 134 577, 175 849, 264 050; GULDLIN 141 263; FRANCKE 190 207; WILTON 205 426; STOLTE 250 442; SMULDERS & CO. 253 810; GREDING 263 201; FOWLER & MEDLEY 265 637.

Stehende Wascher mit bewegter Füllung: LEDIG 40070, 61058, 66193; WALKER 47796; SCHMALZ 112 318; *Bamag* 183 413; EISERHARDT & IMHÄUSER 236 884, 237 461; KOPPERS 257 012, 257 727.

Waschereinbau: QUAGLIO 33266; FLEISCHHAUER 34081; ZSCHOCKE 66052, 75267, 97111; GOETZ 77538; *Bamag* 137 556, 258 991; BLANKENBURG 192 614.

Berieselungsvorrichtungen: FLEISCHHAUER 31989, 68844, 76006, 76959; WALKER 31905; RUPPERT 39258; KÖRTING 66129; KARBE 141 597; CLAAS 163 658; ZSCHOCKE 292 986; RASCHE 265 585.

Die direkte Gewinnung des Ammoniaks aus dem Gase. Die Absorption des Ammoniaks aus den Destillationsgasen mittels Wassers hat den großen Nachteil, daß man sehr verdünnte Lösungen erhält, die in besonderen Fabriken auf *konz.* Erzeugnisse, z. B. Ammoniumsulfat, verarbeitet werden müssen. Daher hat man sich

seit geraumer Zeit bemüht, das Ammoniumsulfat unmittelbar aus dem Gase zu gewinnen. Man muß hierin ein (wohl unbewußtes) Zurückgreifen auf weit zurückliegende Arbeiten erblicken; [denn CROLL und MALLET führten bereits 1840 die Auswaschung des Ammoniaks als Sulfat aus. Auch in Schieferschwelereien ist es vielfach seit langer Zeit gebräuchlich, die Gase mit Schwefelsäure bzw. Lösungen von saurem Ammoniumsulfat von Ammoniak zu befreien, und in den Achzigerjahren des vorigen Jahrhunderts tauchten erneut Vorschläge zur Übertragung dieses Verfahrens auf Steinkohlengas auf (SCHOLZ & THIEME, *D. R. P.* 2653; NEUMAYER 24511; WELLSTEIN 28762). Ernstliche Versuche in dieser Richtung führte jedoch erst BRUNCK (*D. R. P.* 167 022) aus, indem er rohes, heißes Kokereigas durch 2 hintereinander geschaltete Sättiger leitete, deren letzter mit frischer Schwefelsäure beschickt wurde, die dann in den ersten überlief. Da aber der Teer das Salz verunreinigte, versuchte BRUNCK (*D. R. P.* 181 384), ihn durch Schleudern des Gases oberhalb seines Taupunkts für Wasser (55–81°) zu beseitigen, und erzielte damit auch befriedigenden Erfolg (*Stahl u. Eisen* **1909**, II, 1787).

Bei den Arbeiten über das Verfahren erkannte man, daß dreierlei zu erreichen war: erstens mußte der Teer vor der Waschung des Gases völlig abgeschieden werden, ferner hatte man die Temperatur des sauren Bades höher als den Taupunkt des Gases zu halten, und drittens mußte man tunlichst vermeiden, daß ammoniakhaltige Kondensate entstanden, die besonders zu verarbeiten waren. Weniger wichtig, aber wünschenswert war es, mit der im Rohgas verfügbaren Wärme auszukommen.

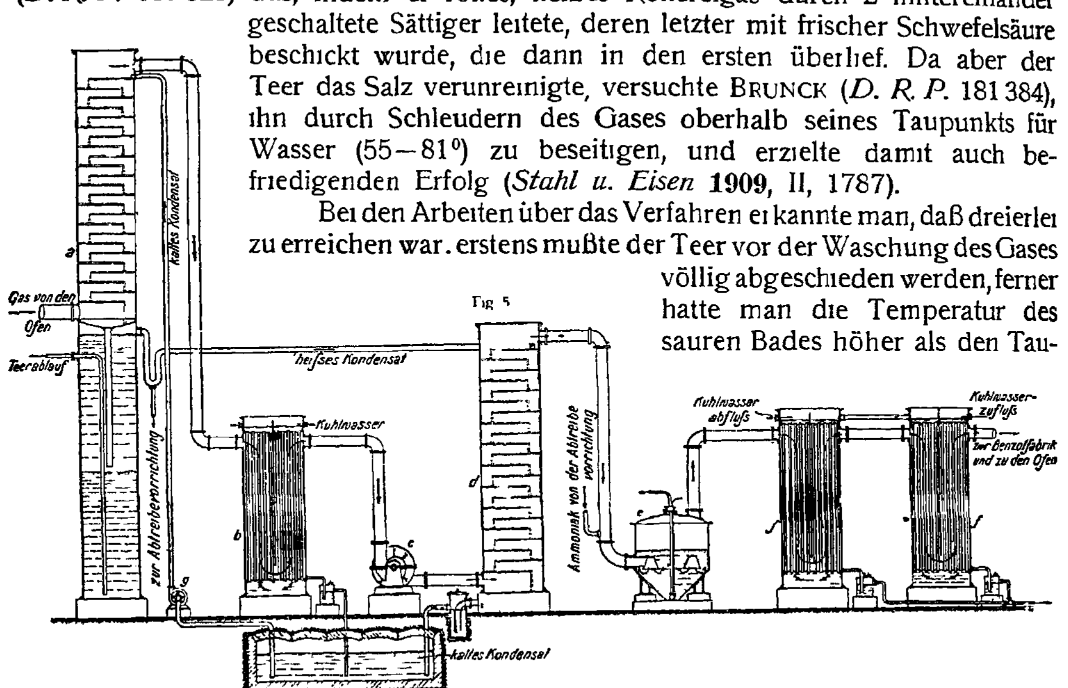


Abb. 260. Verfahren zur „halbdirekten" Sulfatgewinnung nach C. STILL, Recklinghausen.

Das unmittelbare Auswaschen des Ammoniaks aus dem Gase wird heute nur selten in der ursprünglichen Weise ausgeführt, weil die heiße Teerscheidung immerhin Schwierigkeiten bereitet. Man arbeitet deshalb nach dem **halbdirekten Verfahren**. Dabei wird das Rohgas zwecks Abscheidung des Teers gekühlt, wobei auch Gaswasser anfällt; dieses wird abgetrieben und das Ammoniak dem Gase wieder zugesetzt. Über das von KOPPERS angewandte halbdirekte Verfahren s. Bd. **I**, 446, Abb. 158.

Ebenfalls halbdirekt arbeitet C. STILL in seiner durch Abb. 260 wiedergegebenen Anlage. Er scheidet Teer und Wasser durch Kühlung ab, bringt nach Abscheiden des Teers den größten Teil des Wassers und das freie Ammoniak wieder ins Gas hinein und laßt im Kondensat nur das fest gebundene Ammoniak.

Das heiße Rohgas tritt mit etwa 80° in der Mitte des Verdichters *a* ein und steigt in dessen oberem, mit Prallblechen ausgerustetem Teil aufwarts. Gekuhltes Gaswasser mit 3–4 *g* NH_3 in 1 *l* fließt von oben dem Gase entgegen, kuhlt es, sich selbst auf etwa 70° erhitzend, auf 40° ab und sammelt sich mit den Kondensaten aus dem Gase im unteren Teile des Verdichters. Hier scheidet sich der Teer vom Wasser und fließt zur Teergrube uber. Das heiße Gaswasser tritt oben in den Verdunster *d* ein. Aus dem Verdichter gelangt das 40° warme Gas in den Zwischenkuhler *b*, wo es durch Leitungswasser auf etwa 20° abgekuhlt wird, und tritt dann, durch das Geblase *c* bewegt, unten in

den Verdunster *d* ein, wo es wieder mit dem heißen Gaswasser aus *a* im Gegenstrom in Beruhrung kommt. Diesem entzieht es das flüchtige Ammoniak, sättigt sich mit Wasserdampf und strömt nun mit etwa 70° zu den Sättigern. Das Kondensat kuhlt sich im Verdunster auf 40–30° ab und wird durch eine Kreiselpumpe zum Verdichter *a* zurückgeschafft. Da es sich durch Kondensation etwas vermehrt, wird dauernd ein Teil davon abgezogen und unter Kalkzusatz destilliert. Den Ammoniakdampf mischt man dem Gase vor dem Eintritt in die Sättiger bei; die Vermehrung des Kondenswassers ist aber nach KORTEN (*Glückauf* **1913**, 23) so gering, daß sich der Dauerbetrieb eines Abtreibers nicht lohnt. Schließlich wird das Gas gekühlt und in bekannter Weise weiter verarbeitet.

Literatur: HILGENSTOCK, *Stahl u. Eisen* **1909**, II, 1644; OHNESORGE, ebenda **1910**, I, 113; SCHREIBER, *Journ. f Gasbel.* **1910**, 244; FURTH, ebenda **1911**, 1030; STILL, *Glückauf* **1911**, 1509; OTTO-HILGENSTOCK, Iron and Coal Trades Rev. **1911**, 915; KOPPERS, *Österr. Ztschr. Berg-Hütten* **1911**, 255; HECK, *Stahl u. Eisen* **1913**, I, 777, 817; REICHEL, ebenda **1913**, I, 982; KORTEN, *Glückauf* **1913**, 1102; BRIGHTON, Iron and Coal Trades Rev. **1914**. 262; KRIEGER, *Journ. f. Gasbel.* **1922**, 17; GLUUD, *Chem.-Ztg.* **1922**, 716; *Glückauf* **1926**, 747; KOPPERS Mitteilungen **1921**, 175; **1923**, 233; **1924**, 17; **1925**, 130; OHNESORGE, *Brennstoff-Chem.* **1923**, 118; LUTHER, *Glückauf* **1923**. 314. TERRES und SCHMIDT, *Gas- und Wasserfach* **1927**, 725, 762. 786; HOCK, Kokereiwesen, Dresden 1930; BERTELSMANN-SCHUSTER, Technische Behandlung gasförmiger Stoffe, Berlin 1930.

D. R. P.: BRUNCK 167 022, 181 384, 289 519; HEINEMANN 166 380; KOPPERS 181 846, 210 902, 224 148, 228 546, 241 338; DR. C. OTTO & COMP. 203 254, 204 576, 211 577, 223 469, 228 871, 230 413, 231 408, 239 997, 243 605, 248 829, 288 743, 290 721, 293 073; HENSS 227 946; SOLVAY 231 379; *Bamag* 230 825, 246 303, 284 971; PÜNING 245 235; BORGS 258 975; GEWERKSCHAFT MESSEL 259 817; BERGFELD 263 905; AARTS 266 603; COPP 275 453; CHUR 277 379; STILL 255 432, 300 530, 352 776, 353 499, 375 178; A. G. POMMERENSDORF 300 383.

Die Abwässer der Ammoniakfabriken sind reich an Phenolen. RASCHIG (*Ztschr. angew. Chem.* **1927**, 897) gibt an, daß im Ruhrgebiet jährlich etwa 27 Millionen *kg* in die Emscher fließen. Die Phenole sind ein unliebsames Fischgift; da sie andererseits einen beträchtlichen Wert besitzen, bemüht man sich in der letzten Zeit, sie zu gewinnen. Dabei geht man von dem Gedanken aus, die Phenole schon aus dem Gaswasser zu entfernen, so daß sie erst gar nicht in die Abwässer gelangen können. Die Entfernung gelingt entweder durch Absorption in Benzol und Abscheidung der Phenole aus der benzolischen Lösung durch Destillation oder Extraktion mit Natronlauge; oder man adsorbiert die Phenole an großoberflächige feste Stoffe. Schließlich kann man beide Methoden kombinieren.

Literatur: BACH, *Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 1093; WEINDEL, *Glückauf* **1927**, 491; JONES, *Chem. Metallurg. Engin.* **1928**, 215; ROSIN, Von den Kohlen und den Mineralölen **1929**, 84.

D. R. P.: ZECHE MATHIAS STINNES UND WEINDEL 375 309; JUNKEREIT 397 466, 399 676; ZECHE MATHIAS STINNES 418 623, 436 522; POSSEYER ABWASSER- und WASSERREINIGUNGSGES. 431 244.

Die Schwefelwasserstoffentfernung. Die Entfernung des Schwefelwasserstoffs geschieht auf den deutschen Kokereien hauptsächlich nach dem auf Gaswerken allgemein üblichen Trockenverfahren (s. Leuchtgas). Nach RAFFLOER (*Glückauf* **1926**, 85) zerstäubt man die Masse in den Gasstrom, wodurch große Leistungen in kleinen Anlagen erzielt werden sollen. Da die Trockenreinigung bei der Behandlung großer Gasmengen zu viel Raum beansprucht, versucht man mit gutem Erfolg auf die Naßreinigung überzugehen. Die Schwefelwasserstoff-Waschverfahren bauen sich auf dem in Amerika gebräuchlichen SEABOARD-Prozeß auf. Danach behandelt man das Gas mit Sodalösung und regeneriert die Waschflüssigkeit durch Einblasen von Luft, wobei sich Schwefelwasserstoff zurückbildet. Um den wertvollen Schwefel nicht zu verlieren, setzt man der Sodalösung Eisenhydroxyd zu. Bei der Wiederbelebung der ausgebrauchten Waschlauge scheidet sich dann der Schwefel in elementarer Form als leichter Schaum ab und schwimmt auf der Flüssigkeit, von der er abgeschöpft werden kann. In Deutschland wird dieses Verfahren von der GES. F. KOHLENTECHNIK mit der Abänderung ausgeübt, daß zur Erzielung der für die Waschung notwendigen Alkalität der Lauge das Ammoniak des Gases dient, wodurch man die Unkosten für Soda spart, doch hat das Verfahren, das auf der Zeche MONT CENIS angewandt wird, den Nachteil von Ammoniakverlusten, die aber durch Waschen mit Schwefelsäure (*Chem. Apparatur* **16**, 120) beseitigt werden können. Der anfallende Schwefel ist in allen Fällen durch etwa 10% Eisenhydroxyd verunreinigt, was seinen Wert stark vermindert. Eine Modifikation des SEABOARD-Verfahrens stellt das PETIT-Verfahren dar (G. LORENZEN, *Ztschr. angew. Chem.* **1929**, 768). In neuester Zeit hat die KOPPERS COMP. das THYLOX-

und das CAS-Verfahren entwickelt (THAU, *Gas und Wasserfach* **1930**, 771). Es wird mit einer klaren Lösung gewaschen, außerdem entsteht mit Schwefelwasserstoff kein Niederschlag. Näheres ist aus patentrechtlichen Gründen nicht bekannt geworden.

Das Gasreinigungsverfahren nach „PETIT" wäscht den H_2S durch Kaliumcarbonatlösung aus, die durch im Kreislauf geführtes CO_2 regeneriert wird.

Die Menge des Carbonats sowie Gasmenge, Flüssigkeitsmenge und Größe der Apparatur werden so gegeneinander abgestimmt, daß wohl eine quantitative Bindung des H_2S erfolgt, das CO_2 dagegen zu einem geringen Teil ausgewaschen wird. Man hat hierbei den Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden chemischen Prozesse

$$1.\ K_2CO_3 + H_2S \rightarrow KHCO_3 + KHS;\quad 2.\ KHS + CO_2 + H_2O \rightarrow KHCO_3 + H_2S$$

sich zunutze gemacht. Die Umsetzung nach Gleichung 1 verläuft schneller als die nach Gleichung 2. Das gereinigte Gas verläßt also den ersten Wäscher H_2S-frei. Die Kaliumhydrosulfid, KHS, enthaltende Lösung wird in einem zweiten Wäscher, Kohlensäuresättiger genannt, mit einem Überschuß von reinem CO_2 in Berührung gebracht. Es verwandelt sich jetzt alles KHS und noch vorhandenes Kaliumcarbonat in Kaliumbicarbonat. Zusammen mit dem zu dieser Umsetzung nicht benötigten CO_2 tritt der H_2S aus dem Kohlensäuresättiger, um anschließend in einem kleinen Absorber, der mit Raseneisenerz gefüllt ist, fest gebunden zu werden. Das CO_2 hingegen bleibt hier ungebunden und wird in den Kohlensäuresättiger zurückgeleitet.

Die in dem Kohlensäuresättiger entstandene Bicarbonatlösung wird durch einen Wärmeaustauscher zu einem Kocher mit aufgesetztem Abtreiber geschickt. In diesem Apparaturteil wird das Bicarbonat in neutrales Carbonat zurückverwandelt. Eine Kaliumcarbonatlösung verläßt den Kocher und kann nach Durchfließen eines Wärmeaustauschers und Rieselkühlers wieder auf den Gaswascher gepumpt werden, um von neuem H_2S zu absorbieren. Die freigewordene Bicarbonat-Kohlensäure wird in einem Kühler vom Wasser befreit und tritt dann unten in den Kohlensäuresättiger ein.

Der hier benutzten Trockenreinigung fehlen die sonst auftretenden Schwierigkeiten. Es sind nur sehr kleine Absorber notwendig, da die Konzentration des H_2S in dem Gasgemisch hier viel größer ist als im Rohgase. Die Masse wird weiterhin nicht mehr durch Teer verunreinigt, so daß sie ohne Horden hoch aufgeschichtet werden kann und länger wirksam bleibt. Das Verfahren arbeitet seit einem Jahre (bis Dezember 1929) in einem einwandfreien Betrieb einer Anlage für 10 000 m^3 Gas in 24^h. Die Reinigungskosten sollen je nach Gehalt des Gases an H_2S auf der positiven oder negativen Seite liegen, sie sollen durch den Wert des gewonnenen Schwefels bei etwa 7–8 *g S* im m^3 gedeckt werden.

Erwähnt soll ferner werden das Aktivkohleverfahren von A. ENGELHARDT (*Bayer, D. R. P.* 303 862, *Ztschr. angew. Chem.* **34**, 293 [1921], *Gas- und Wasserfach* **71**, 290 [1928]). Es beruht auf der Beobachtung, daß der in den Kokereigasen enthaltene H_2S durch Luft zu Schwefel bei Gegenwart von aktiver Kohle oxydiert wird, wobei geringe Mengen von NH_3 die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen. Der gebildete Schwefel wird zweckmäßig mit Ammonsulfid der Kohle entzogen. Das Verfahren arbeitet nur wirtschaftlich in Großanlagen mit einem täglichen Durchsatz von mindestens 200 000 m^3 bei teerfreiem (!) Gase und wird bis jetzt in Kokereien nicht benutzt. (Vgl. aber Bd. **I**, 378.) Angeführt sei schließlich noch der Vorschlag von FRANZ FISCHER (*Brennstoff-Chem.* 8, 122 [1928]), der den H_2S mit alkalischer Ferricyankaliumlösung oxydiert, wobei sich Schwefel ausscheidet und $K_4Fe(CN)_6$ gebildet wird, das er elektrolytisch wieder oxydieren will. Da auf 1 *kg S* 3,4 *kWh* verbraucht werden, so dürften selbst bei einem Strompreis von 0,5 Pf. die Kosten auf 0,136 Pf./m^3 Gas sich stellen. Bezüglich weiterer Verfahren (BURKHEISER, FELD usw.) s. Bd. **I**, 449 sowie auch TH. HOFFMANN, *Chem. Apparatur* **16**, 61, 120 [1929].

Literatur: F. W. SPERR jun., Proc. of the Second Intern. Conf. on Bit. Coal., Pittsburgh **1928**, 37. – SPERR, *Gas Journ.* **175**, 262. – ZOLLIKOFER, Mon.-Bull. Schweiz. Ver. Gas- und Wasserfachm. **1927**, 78. – GLUUD und SCHONFELDER, *Stahl u. Eisen* **1927**, 453; Ber. Ges. Kohlentechnik **1**, 172, 337; **2**, 97, 118, 142. – B. WAESER, *Chem.-Ztg.* **1928**, 617, 638, 658 – FERBERS, *Gas- und Wasserfach* **1928**, 1133. – H. BRUCKNER, *Gas- und Wasserfach* **1929**, 442. – G. LORENZEN, *Ztschr. angew. Chem.* **1929**, 768.

D. R. P. TERWELP 300 035, 346 310; PETIT 396 353; KOPPERS COMP. 402 736, 402 737, 402 738, 432 501; GES. F. KOHLENTECHNIK *D. P. a.* G 63314 (1923).

Die Benzolgewinnung. Die Auswaschung des Benzols aus dem Gase geschieht, wie bereits erwähnt, in den gleichen Hordenwaschern wie die des Ammoniaks, s. auch Bd. **II**, 261. Der Unterschied liegt nur darin, daß die Wascher wesentlich höher sind und mit Teeröl berieselt werden. Man benutzt dafür ein Öl, von dem zwischen 200° und 300° 90% übergehen und das aus dieser Fraktion bei 0° kein Naphthalin abscheidet. Im Gegensatz zur Ammoniakabsorption, die durch die physikochemische Bildung von Ammoniumhydroxyd im Wasser wesentlich unterstützt wird, handelt es sich bei der Benzolabsorption um einen rein physikalischen Lösungsvorgang. Die Absorption ist nur so lange möglich, wie der Partialdampfdruck des gelösten Benzols kleiner ist als die Dampftension der Benzoldämpfe. Früher glaubte man, das Öl vor dem Berieseln auf etwa 0° abkühlen zu müssen, doch hat sich herausgestellt, daß bei Temperaturen von 15–20° noch annähernd sämtliches Benzol ausgewaschen werden kann. Man gewinnt normalerweise 20 bis 30 *g* Benzol, jedoch auch bis 40 *g*

aus 1 m^3 Gas. Nach der Wäsche verbleiben je nach der Jahreszeit 3 bis 8 *g* Benzoldämpfe im m^3 Gas. Man verwendet mehrere hintereinander geschaltete Wascher, die vom Gas und Öl im Gegenstrom durchlaufen werden, indem man den letzten Wascher mit frischem Öl beschickt und den Ablauf jedes Waschers zum Berieseln des vorhergehenden benutzt. Der Gehalt dieses angereicherten Waschöls an Benzolkohlenwasserstoffen schwankt im regelrechten Betrieb von 1—3% je nach der verkokten Kohle, dem Zustand der Öfen und dem Zustand und der Temperatur des Waschöls. Je weniger das Waschöl benutzt worden ist, umsomehr absorbiert es aus dem Gase. Das Waschöl nimmt auch Naphthalin auf, wodurch es in Verbindung mit Kondensationsreaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe u. dgl. verdickt und mit der Zeit unbrauchbar wird.

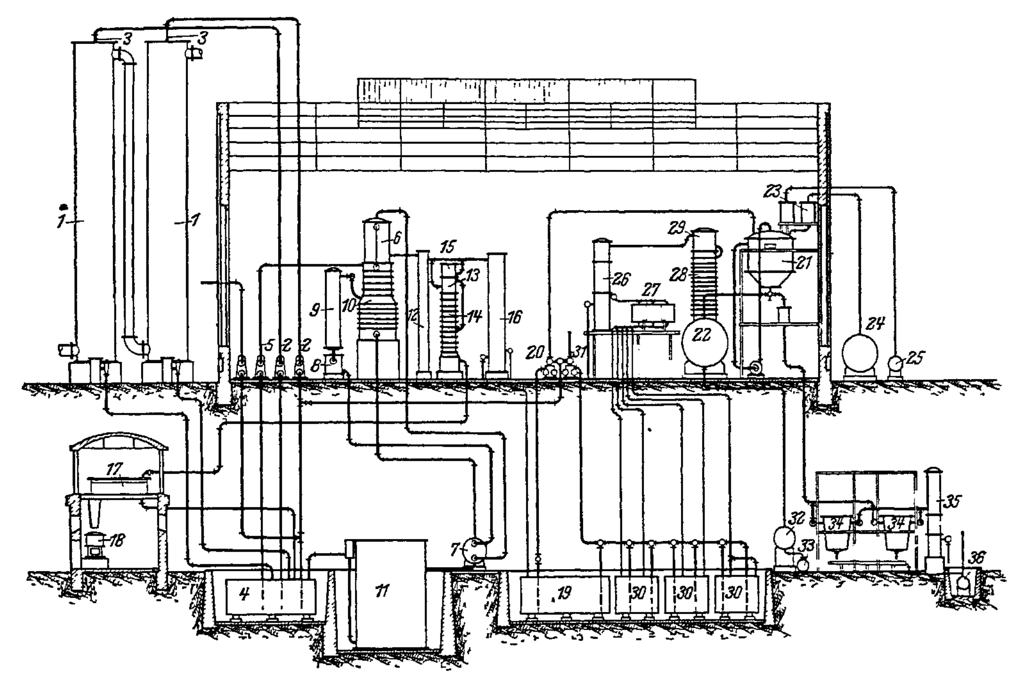


Abb. 261. Schema einer Benzolgewinnungsanlage aus Kokereigas von DR. C. OTTO & COMP., Bochum.

Die Verarbeitung des Öles wird durch Destillieren in Kolonnenabtreibern vorgenommen und ergibt sog. Benzolvorprodukt, das noch 25—40% Waschölbestandteile enthält und durch fraktionierte Destillation in die einzelnen Anteile getrennt wird. Der Arbeitsvorgang läßt sich am besten an Hand der in Abb. 261 gegebenen schematischen Darstellung einer Benzolanlage von DR. C. OTTO & COMP., Bochum, erläutern.

Das von Teer und Ammoniak befreite Destillationsgas gelangt zu den Waschern (*1*), die es nacheinander in der Richtung von unten nach oben durchströmt. Im Gegenstrom wird es hierbei mit Teeröl berieselt, das durch Pumpen (*2*) hochgefördert und mittels Einläufe (*3*) gleichmäßig auf die Wascher verteilt wird. Das mit Benzol und Naphthalin angereicherte Öl gelangt zu einem Tiefbehälter für Waschöl (*4*). Das im letzten Abteil des Behälters befindliche angereicherte Öl wird durch eine weitere Pumpe (*5*) der Abtreibeapparatur zugeführt. Zunächst wird das Öl in Wärmeaustauschern (*6* und *7*) durch die abziehenden Benzolprodukt- und Wasserdämpfe und das ablaufende heiße Waschöl vorgewärmt, darauf in dem Niederdruckerhitzer (*8*) durch das heiße verdampfende Kondenswasser vom Ölerhitzer (*9*) und in diesem mit einem Frischdampf-Heizsystem auf 130—150° erhitzt. Die Konstruktion von *9* ist in Abb. 262 wiedergegeben. Das Waschöl durchfließt dann die einzelnen Etagen eines Kolonnenapparates (*10*) im Gegenstrom zum direkt eingeführten Wasserdampf, der aus dem heißen Öl die gelösten Benzole und einen Teil der tiefer siedenden Waschölbestandteile sowie das Naphthalin wieder austreibt. Das Öl wird in Ölkühlern (*11*), die je nach den örtlichen Verhältnissen als direkte (s. Abb. 263), indirekte oder Verdunstungskühler mit Außenberieselung ausgeführt werden, gekühlt und durchläuft dann in ununterbrochenem Kreislauf aufs neue die Apparatur. Die abziehenden Benzolprodukt- und Wasserdämpfe heizen im Vorwärmer (*6*) das zulaufende kalte Öl, wobei sich

ein Teil der Benzol- und Wasserdämpfe verflüssigt, so daß nur noch reine Benzoldämpfe übrig bleiben. Das Kondensat, das das gesamte Naphthalin enthält, fließt der Scheideflasche (*12*) zu, wird hierin von Wasser getrennt und nach nochmaliger Erhitzung im Erhitzer (*13*) einer zweiten Abtreibekolonne (*14*) zugeleitet. Hier wird der Rest von Benzolen durch weitere Behandlung mit Dampf abgetrieben und nach der Dephlegmation im Dephlegmator (*15*) zusammen mit den aus dem Wärmeaustauscher (*6*) kommenden Dämpfen im Benzolkühler (*16*) als waschbares Rohbenzol niedergeschlagen. Gegebenenfalls können die Dämpfe auch voneinander getrennt kondensiert werden, wobei ein leichteres und ein schwereres Benzolprodukt gewonnen wird, welch letzteres für die Herstellung von Cumaronharz durch besondere Waschung verwendet werden kann. Die abgetriebene, nur aus Schweröl und Naphthalin bestehende Flüssigkeit wird zur Auskrystallisation des Naphthalins in Kühlpfannen (*17*) geleitet, das auskrystallisierte Naphthalin darauf in Zentrifugen (*18*) trocken geschleudert und das abgeschiedene Öl in den Waschölkreislauf zurückgeführt. Das im unteren Teil des Benzolkühlers (*16*) von Wasser geschiedene und im Behälter (*19*) gesammelte Benzol stellt waschbares Rohbenzol dar und kann ohne vorherige Destillation gleich auf Handelsware verarbeitet werden.

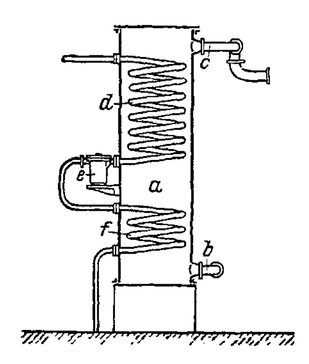


Abb. 262. Beheizungselement für Waschölerhitzer von Benzolanlagen von Dr. C. Otto & Comp., Bochum.

Zur Entfernung der ungesättigten Verbindungen in den Rohprodukten werden diese in der Kälte in einem Rührwerk (*21*) mit außenliegender Umpumpvorrichtung mit 66grädiger Schwefelsäure und hierauf mit Natronlauge gewaschen und in der Rektifizierblase (*22*) nochmals destilliert. Die Aufgabe der Schwefelsäure und Lauge erfolgt durch Meßgefäße (*23*), die mittels Druckluft aus den Behältern (*24* und *25*) gefüllt werden. Für die Herstellung von Reinbenzol und Reintoluol ist an den Destillatkühler (*26*) eine Vorlage (*27*) angeschlossen und der Kolonnenaufsatz (*28*) mit einem Warmwasserdephlegmator (*29*) versehen. Die gewonnene gereinigte Handelsware und Reinware wird in Behälterabteilungen (*30*) gesammelt und mittels Dampfpumpe (*31*) in Behälterwagen verladen oder in Fässer gefüllt. Der cumaronharzhaltige Rückstand der Reinblase gelangt in den heizbaren Behälter (*32*) und wird hier in Fässer (*33*) abgefüllt. Die Reinigung der vom Rührwerk abfließenden verunreinigten Schwefelsäure und Wiedergewinnung der mitgerissenen Benzole erfolgt durch Kochen in geschlossenen Gefäßen (*34*) mittels direkt eingeführten Wasserdampfes. Die im Kochgefäß aufsteigenden Dämpfe strömen in den mit Koksstücken ausgefüllten Oberteil des Kühlers (*35*). Hier werden sie durch direkte Wasserkühlung bis auf die Restgase vollständig kondensiert. Das Kondensat, Wasser und Benzol, fließt in den als Scheidegefäß ausgebildeten Kühlerunterteil, von wo aus das Benzol in einen Lagerbehälter der Benzolanlage und das Wasser mit dem kalkhaltigen Abwasser der Ammoniakfabrik zur Kläranlage und hierauf zur Kanalisation gelangen. Die verbliebenen Restgase werden mittels Leitung in den mit Natronlauge gefüllten mittleren Kühlerteil geführt, hier neutralisiert und dann durch einen Sauger in die freie Atmosphäre geleitet. Die nach erfolgtem Kochen im Kochgefäß verbleibenden Rückstände sind verdünnte Schwefelsäure und Brandharze. Die Säure wird in den Behälter (*36*) abgelassen und mittels Druckluft zur Ammoniakfabrik gedrückt, wo sie für die Herstellung von Ammoniumsulfat nutzbar gemacht wird. Nach dem Ablassen der Säure werden die auf Tragzapfen ruhenden Gefäße in geneigte Stellung gebracht und die festen Rückstände oder Brandharze in Muldenkipper verladen.

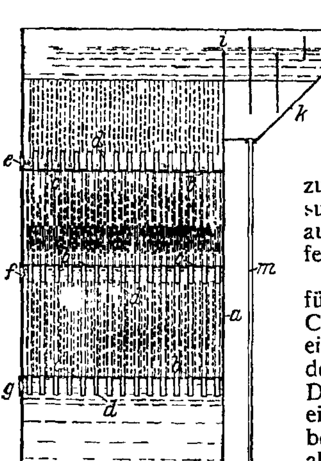


Abb. 263. Direkte Waschölkühlung von Dr. C. Otto & Comp., Bochum.

In Abb. 262 ist die Beheizungseinrichtung (*D. R. G. M.* 873 864) für Ölerhitzer von Benzolanlagen (*9* von Abb. 261) von Dr. C. Otto & Comp., Bochum, wiedergegeben. Nachdem das Waschöl bereits durch einen Wärmeaustauscher (*6* von Abb. 261) vorgewärmt wurde, tritt es in den Ölerhitzer *a* bei *b* ein. Bei *c* fließt es über in den Abtreibeapparat. Die Erhitzung auf 130–150° erfolgt durch gespannten Dampf mittels eines Heizsystems *d*. Der Kondenstopf *e*, der sich am Ende des Heizsystems befindet und dieses unter Druck hält, führt das gebildete Kondenswasser ab. Durch den Druckabfall auf atmosphärische Spannung wird das Wasser teilweise wieder verdampft und gibt seinen Wärmerest in dem Heizsystem *f* durch Kondensation an das bei *b* eintretende Waschöl ab.

In Abb. 263 ist die direkte Waschölkühlung (*D. R. P.* 479 954) (Abb. 261 [*11*]) von Dr. C. Otto & Comp., Bochum, vergrößert dargestellt. Ein Behälter *a* ist mit mehreren Böden *b* versehen, die aus einer Blechplatte bestehen, gleichmäßig gelocht sind und zwischen den Löchern *c* regelmäßig verteilte kurze Rohre *d* tragen. Bei *e* fließt das heiße schwere Öl zu und sinkt durch die Öffnungen *c* in parallelen Strömen nach unten. Unterhalb der beiden anderen Böden *f* und *g* tritt das Kühlwasser zu. Während bei *f* bereits gebrauchtes, nicht sehr kaltes Wasser benutzt wird, schickt man bei heißem Wetter bei *g* Frischwasser zur Kühlung in den Apparat. Der Zufluß des heißen Öles und des Kühlwassers beeinträchtigt in keiner Weise die senkrecht entgegengesetzt parallele Strömung der beiden Flüssigkeiten. Durch den Stutzen *h* läuft das gekühlte Öl ab; das erwärmte Kühlwasser dagegen tritt über den Rand *i* in das Scheidegefäß *k*, wo mitgerissene Ölteilchen zurückgehalten werden. Diese sammeln sich am Boden des Scheidegefäßes und gelangen durch die Leitung *m* in den unteren Teil des Behälters *a* zurück. Das Wasser verläßt den Kühler bei *l*.

In neuerer Zeit erlangte die Vakuumdestillation des Benzolwaschöles, die auf Erlenbach (*Ztschr. angew. Chem.* **1922**, 189) zurückgeht, größere Bedeutung, und zwar in der Ausführung

RASCHIG-KOPPERS. Das ausgebrauchte und vorgewärmte Waschöl wird in ununterbrochenem Strom in einer Vakuumpfanne, die durch indirekten Dampf auf etwa 140° erhitzt ist, von seinem gesamten Benzolgehalt befreit, wobei man ein wasserfreies Vorprodukt gewinnt (*Gas- und Wasserfach* 1922, 655; Brennstoff- und Warmewirtschaft 1927, 7; *Glückauf* 1924, 71, 176, 569; 1925, 574; 1926, 45, 529).

Von anderen Waschflüssigkeiten zur Benzolentfernung aus Gasen wurden Kresol (WEISZENBERGER, *Gas- und Wasserfach* 1922, 33; BERL und SCHWEBEL, *Ztschr. angew. Chem.* 1922, 189; THAU, *Glückauf* 1925, 120), Tetralin (WEISZENBERGER, *Gas- und Wasserfach* 1926, 493, 528, 549; BRÜGGEMANN, *Glückauf* 1926, 714; 1927, 316), Braunkohlen-Paraffinöl (GASSER, *Gas- und Wasserfach* 1924, 518; STUMPF, ebenda 1924, 515; THAU, *Glückauf* 1925, 123) und Erdöldestillate (THAU, *Glückauf* 1921, 5; KOPPERS Mitteilungen 1921, H. 3, S. 66; 1925, H. 3, S. 88) vorgeschlagen; doch scheinen nur die beiden zuletzt genannten Flüssigkeiten weitere Verbreitung gefunden zu haben.

Von sonstigen Benzolabscheidungsverfahren erwähnen wir noch die Tiefkühlung (LINDE, *D. R. P.* 340864) und die Adsorption an großoberflächige Körper, wie A-Kohle (s. Bd. VI. 617) und Kieselsäuregel (s. Siliciumverbindungen).

Nach dem Verfahren von LINDE (vgl. HOCK, Kokereiwesen, S. 128, Dresden 1930) wird das Gas zunächst auf geringen Druck verdichtet und mit den entbenzolierten, kalten Restgasen vorgekühlt, in einer Kältemaschine weiter behandelt und nochmals mit Restgasen, wodurch die Kondensation des Benzols erreicht wird. Nach erfolgter Abscheidung des Benzols wird das Gas entspannt; dabei tritt noch eine Temperaturerniedrigung ein (Entspannungsabkühlung), die zum Vorkühlen des benzolhaltigen Gases, wie bereits erwähnt, ausgenutzt wird (siehe auch *F. P.* 623668, 639615). Das Verfahren wird auf Grund eingehender Vorversuche seit Anfang 1930 in Belgien mit einer Leistung von 5 *t* Benzol/Tag betrieben. Das gewonnene Benzol ist frei von Waschölbestandteilen.

Auch die Adsorption an großoberflächige Körper (ENGELHARDT, *Gas- und Wasserfach* 1922, 473; 1928, 290; THAU, *Glückauf* 1924, 1153; 1926, 1049, 1056; KELTING, *Gas- und Wasserfach* 1924, 6; HOLLINGS, TEXTORN und CHAPLIN, *Gas World* 1929, 614) liefert ein waschölfreies Benzol. Zu einer dauernden praktischen Einführung der Verfahren im Kokereibetrieb kam es trotz der hohen Erwartungen, die man anfangs daran knüpfte, nicht, weil die aktive Kohle infolge der im Gas noch vorhandenen Teerreste bald von ihrer Aufnahmefähigkeit erheblich einbüßt, während das Kieselsäuregel eine spezifische Anlagerungsfähigkeit für Wasser aufweist, wobei sich seine physikalische Beschaffenheit im ungünstigen Sinn ändert (s. auch: Wiedergewinnung von Gasen und Dämpfen).

Literatur: LÜRMANN, *Stahl u. Eisen* 1892, 186. — DONATH, *Österr. Ztschr. Berg-Hütten* 1894, 649. — KRAEMER, Gewerbefl. 1897, 91. — *Iron Coal and Trades Review* 1907, 1567. — SIMMERSBACH, *Stahl u. Eisen* 1909, II, 1509. — *Journ f. Gasbel.* 1911, 581. — BAGLEY, *Iron Coal and Trades Review* 1911, 235. — GOBIET, *Mont. Rundschau* 1913, 524. — PUNING, *Iron Coal and Trades Review* 1913, 625. — DIAMOND, ebenda 1915, 638. — SCHWENKE, *Journ. f. Gasbel.* 1916, 573. — FLONRENTIN, Gén. Civ. 1916, 35. — DOLLINGER, *Österr. Chemiker-Ztg.* 1916. 173. — WILSON, *Journ. Gaslgth* 1916, 447. — STILL, *Glückauf* 1916, 805 ff.; *Gas und Wasserfach* 1924, 164. — THAU, *Glückauf* 1916, 941; 1921, 1166. — SPERR, Coal Age 1917, Nr. 10; *Iron Age* 1917, 261. — LESSING, *Engin. Mining. Journ.* 1917, 132. — BUNTE und FREI, *Gas- und Wasserfach* 1922, 273; 1923, 835. — MARTIN, ebenda, 1922, 63. — MEZGER, ebenda, 1922, 835. — PLENZ und BODE, ebenda 1922, 65. — SCHWENKE, ebenda 1923, 320. — OFFE, ebenda 1923, 394; 1924, 474; KATTWINKEL, ebenda 1924, 474. — STUMPF, ebenda 1924, 575. — SCHLÖGL, ebenda 1924, 213. — SCHUHMACHER, ebenda 1924, 584. — THAU, ebenda 1924, 163. — NUBLING und ENGLER, ebenda 1924, 551; *Glückauf* 1925 122. — ILLERT, *Chem.-Ztg.* 1926, 153. — BÄHR und RÜHL, *Brennstoff-Chem.* 1925, 133. — BÄHR, *Gas- und Wasserfach* 1926, 705. — SCHMALENBACH, *Glückauf* 1926, 45. — BRÜGGEMANN, ebenda 1927, 263. — HOCK, Kokereiwesen, Dresden 1930.

D. R. P.: HEINZERLING 66644; HIRZEL 96228; GEWERKSCHAFT KÖNIG LUDWIG 136780; KUNOW 143307.

Das Koksofengas. Bezüglich seiner Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften steht das Koksofengas dem gewöhnlichen Leuchtgas sehr nahe. Da die Kohle in den Koksöfen aber stärker abgetrieben wird und die Kammern weniger dicht als Gasretorten sind, ist das Gas reicher an Wasserstoff und Stickstoff, ärmer an schweren Kohlenwasserstoffen und niedriger im Heizwert. Analysen reinen Gases *a* von GLUUD (Handbuch der Kokerei, II. Bd., S. 55) und *b* SAUERMANN (*Glückauf*

1926, 1333), *c* J. BRONN (Jahrbuch der Brennkrafttechnischen Ges. **1928**) mögen als Beispiel dienen:

	a in Prozenten	*b* in Prozenten	*c* in Litern
Kohlendioxyd	2,5	2,10	20 Kohlendioxyd
Kohlenoxyd	7,0	5,07	70 Kohlenoxyd
schwere Kohlenwasser-			11 Äthylen
stoffe	2,0	2,00	11 Propylen u. Hom
Methan	23,0	22,78	240 Methan
Wasserstoff	53,0	52,41	485 Wasserstoff
Stickstoff	12,0	14,84	120 Stickstoff
Sauerstoff	0,5	0,77	10 Sauerstoff
spez. Gew	0,41 (Luft = 1)		10 Äthan
Heizwert, oberer	4475 *Kcal*	4219	0,5 Benzol
„ unterer	3970 „	3003	0,3 Acetylen
theoretische Verbren-			20 Wasserdampf
nungstemperatur	2100°	2060°	997,8

SCHUFTAN (Von den Kohlen und den Mineralölen **1928**, 198) gibt folgende Analysen aus Koksofengaszerlegungsanlagen in Prozenten an:

Dampfe	C_4H_8	C_3H_6	C_2H_4	C_4H_{10}	C_3H_8	C_2H_6	CH_4	CO	O_2	H_2	N_2	C_2H_2	$CO_2 + H_2S$
0,13	0,18	0,29	2,50	0,04	0,11	1,35	29,2	5,8		57,2	1,0	?	2,2
–	0,42		1,78		0,90		25,7	6,0	0,9	47	13,5	0,05	3,2
–	0,25		2,45		0,40		24,0	0,5	0,8	57	6	0,06	2,5

Außerdem enthalten die Koksofengase 10^{-4} bis 10^{-5} Volumprozente Stickoxyde, die wahrscheinlich aus dem Ammoniak durch Oxydation entstehen. Bezüglich der Analyse siehe Leuchtgas.

Wird das Gas von Benzol befreit, so sinkt sein Heizwert, und zwar um 100 *Kcal.* für jedes *g* Benzol. Der Gasüberschuß der Öfen, der bis zu 50% und mehr betragen kann, wird heute zum Betriebe von Kraftmaschinen, zur Heizung von Dampfkesseln, Martinöfen u. dgl. oder zur Gasversorgung verwendet. Vor dem Kriege hatte das Leuchtgas für die Versorgung der Städte einen Heizwert von 5000 *Kcal* und mehr. Um von Kokereien ein gleichwertiges Gas liefern zu können, war es notwendig, das Koksofengas fraktioniert abzusaugen; mit der ersten, heizwertreichen Fraktion konnte die Versorgung durchgeführt werden, die zweite, heizwertarme Fraktion diente zur Ofenheizung. Trotz dieser betrieblichen Schwierigkeit lieferten die deutschen Kokereien schon im Jahre 1913 etwa 8% des gesamten deutschen Stadtgases. Seit aber die Gaswerke dazu übergegangen sind, ein Gemisch von Kohlen- und Wassergas mit einem oberen reduzierten Heizwert von 4200 *Kcal*/m^3 (deutsches „Normalgas") abzugeben, kann das Koksofengas unmittelbar zur Städteversorgung herangezogen werden. Es bestehen daher umfangreiche Bestrebungen, die deutschen Städte mit Koksofengas selbst über weite Entfernungen (z. B. Ruhr-Hannover) zu versorgen. In Deutschland standen 1929 etwa 7,5 Milliarden m^3 Überschuß Koksgas zur Verfügung, während die Gaswerke insgesamt 3,6 Milliarden m^3 abgaben. In das zur Zeit etwa 825 *km* lange Ferngasnetz werden von den Ruhr-Werken vorläufig etwa 1,5 Milliarde m^3/Jahr abgegeben unter einem Verteilungsdruck von 4—8 *atü.*

Von Wichtigkeit ist in den letzten Jahren die technische Gewinnung von Wasserstoff aus Kokereigasen durch Tiefkühlung und fraktionierte Kondensation nach LINDE-BRONN-CONCORDIA. (Über die diesbezüglichen Methoden s. Bd. **I**, 381, 403, 410, sowie J. BRONN, Zerlegung der Koksofengase durch Tiefkühlung, *Ztschr. kompr. flüss. Gase* **25**, Nr. 5 ff., sowie die Chemische Ausnutzung der Koksofengase, Jahrbuch der Brennkrafttechnischen Ges., Bd. **9**, 40 [1928]; BORCHARDT, *Gas- und Wasserfach* **1927**, 562; LINDE, *Ztschr. Kälte* **1927**, H. 11). Der so gewonnene Wasser-

stoff dient ausschließlich zur Herstellung von Ammoniak. Die neuerlichen Bestrebungen gehen dahin, durch eine Art Crackprozeß auch das Methan und die anderen Kohlenwasserstoffe des Koksofengases in Wasserstoff zu verwandeln, wobei der gebildete Kohlenstoff mittels Wasserdampfes in Wassergas verwandelt wird. Näheres s. Wasserstoff. Auch Methan und Äthylen können bei der Zerlegung des Kokereigases gewonnen werden. Ersteres dient in geringem Umfange für Schweißzwecke (Reinmethan, Methan B und L, FRITZ HAMM, G. M. B. H., Düsseldorf) und als Triebstoff für Lastwagen. Da 1 m^3 Methan in seinem Nutzeffekt 1 *kg* Benzin entspricht, so könnten die in Deutschland bestehenden Koksofenzerlegungsanlagen 100 Million. m^3 Methan = 100 000 *t* Benzin liefern. Das Äthylen der Koksofengase wird in Frankreich zur Herstellung von Äthylalkohol benutzt (Bd. I, 717). Das Verfahren LINDE-BRONN-CONCORDIA, das im Abschnitt Wasserstoff ausführlich behandelt wird, hat bereits große Verbreitung gefunden. Die gesamte Leistungsfähigkeit der in Betrieb und in Bau befindlichen Zerlegungsanlagen der Gesellschaft LINDE beträgt rund 8 Million. m^3/24 Stunden. Die Zahl der gelieferten Einheiten beläuft sich ohne Reserveapparate auf 64. Das für den gleichen Zweck arbeitende Verfahren von CLAUDE (*Ztschr. angew. Chem.* **1930**, 417) zerlegt derzeit ungefähr 1,85 Million. m^3/24 Stunden. Schließlich sind noch Anlagen der Firma MESSER, Frankfurt, zu nennen, die 20 000 m^3 stündlich verarbeiten; für weitere 30 000 m^3 sind Apparate in Auftrag gegeben worden (Sommer 1930).

Literatur. Allgemeines: TERHAERST, *Stahl u. Eisen* **1898**, 747; *Journ. f. Gasbel.* **1898**, 849. – WINCHELL, ebenda **1900**, 437, 731; *Journ. f. Gasbel.* **1909**, 452. – SIMMERSBACH, *Stahl u. Eisen* **1913**, I, 239; II, 2120. – Krafterzeugung: Gießereiztg. **1908**, 395. – BATTIG, *Glückauf* **1908**, 1075. – CUVELETTE, Memoir. de la Soc. des Ing. civ. **1909**, 171. – ZIMMERMANN, *Stahl u Eisen* **1916**, 573; **1920**, 520. – KREISZIG, *Gas- und Wasserfach* **1921**, 587. – Heizung: HAENING, *Ztschr. Dampfkr.* **1907**, 257; Eng. Rec. **1910**, 296. – PAYNE, *Engin. Mining. Journ.* **1910**, 927. – TRASENSTER, Rev. univ. des Mines **1910**, 213. – FETTWEIS, *Stahl u Eisen* **1911**, I, 36. – LÜRMANN, ebenda **1911**, I, 913; II, 1143. – SIMMERSBACH, ebenda **1911**, 1993; **1913**, 273. – WALKER, *Iron Coal and Trades Review* **1911**, 408. – GOUVY, Mém. Soc. Ing. civ. **1912**, 900. – DOBBELSTEIN, *Stahl u. Eisen* **1912**, II, 1571. – HOUBAER, ebenda **1913**, II, 1925. – ELLINGEN, ebenda **1913**, II, 2066. – MEYER, Feuerungstechnik **1916** (5), 44. – ALBRECHT, *Gas- und Wasserfach* **1923**, 346. – MESSINGER, ebenda **1924**, 139. – REHBEIN, ebenda **1924**, 440; FABER, *Feuerungstechnik* **1923/24**, 236. – WILSON, *Fuel* **1927**, 29. – BULLE, *Stahl u. Eisen* **1928**, 1353. – REPKY, *Feuerungstechnik* **1927/28**, 185. – Gasversorgung: SCHMIDT, *Journ. f. Gasbel.* **1899**, 241. – SCHNIEWINDT, Progr. Age **1899**, Nr. 16–17; **1900**, 9; *Journ. f. Gasbel.* **1900**, 53, 73, 191; *Stahl u. Eisen* **1902**, 90; *Journ. f. Gasbel.* **1902**, 125. – HEMPEL, ebenda **1903**, 28. – RHODES, *Iron Coal and Trades Review* **1907**, 2295. – FÖRSTER, *Journ. f. Gasbel.* **1910**, 385. – BLAUVELT, *Journ. Gaslight* **1911**, 384; *Journ. f. Gasbel.* **1913**, 1136. – COOPER, *Journ. Gaslight* **1913**, 740. – HACHE, *Journ. f. Gasbel.* **1913**, 1032. – BERTHOLET, *Journ. Gaslight* **1914**, 739. – SIMMERSBACH, *Stahl u. Eisen* **1921**, 688. – Zeitschriften: *Gas- und Wasserfach*; *Wasser u. Gas*; insbesondere die Jahrgänge 1925 ff. – Kokerei mit Gewinnung der Nebenerzeugnisse: HÜSSENER, *Journ. f. Gasbel.* 1884, 161. – OTTO, ebenda 1885, 115. – LÜRMANN, *Stahl u. Eisen* 1892, 186; *Journ. f. Gasbel.* 1892, 270. – HILGENSTOCK, ebenda **1902**, 617. – LEFFLER, Tekn Tidskrift **1907**, 186. – BURY, *Iron Coal and Trades Review* **1907**, 32. – RAU, *Stahl u. Eisen* **1910**, II, 1235. – GOBIET, *Mont. Rundschau* **1911**, 185. – POTT, *Stahl u. Eisen* **1912**, I, 411. – GILLON, *Iron Coal and Trades Review* **1912**, 287. – KORTEN, *Glückauf* **1913**, 1413. – THAU, ebenda **1912**, 1706; *Journ. Gaslight* **1913**, 236. – MEISSNER, *Stahl u. Eisen* **1914**, I, 679. – COOPER, ebenda **1915**, I, 147. – LISHMAN, *Journ. Soc. chem. Ind* **1916**, 767. – CLARKE, *Iron Coal and Trades Review* **1916**, 979. – CHILDS, ebenda **1916**, 1215. – BAUMANN, *Ztschr. angew. Chem.* **1917**, I, 48. – BLANVELT, Bull. Am. Inst. Min. Eng. **1918**, 597. – MARQUARD, *Chem. metallurg. Engin.* **27**, 13. – WARD, *Journ. Soc. chem. Ind.* **39** T, 198. – BELLAMY, *Chem. Trade Journ.* **67**, 537. – BERTHELOT, *Chim. et Ind.* **1921**, 384, 508. – SPERR und BIRD, *Journ. Ind. engin. Chem.* **1921**, 26. – SPERR, ebenda **1922**, 844. – BECKER, Gas World **77**, C 13; *Chem. metallurg. Engin.* **1922**, 875; *Iron Age* **110**, 1275. – FRITSCHE, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1924** 593, – BOUFFART, Génie civil **1927**, 159. – *Chem. Ind.* **1927**, 461, 738. – DYES, *Asphalt-Teerind. Ztg.* **1927**, 1285. – TRAMM, *Stahl u. Eisen* **1928**, 753. – MEZGER, *Gas- und Wasserfach* **1929**, 1189. – Siehe auch Literatur S 683.

Buchliteratur: DÜRRE, Die neueren Cokeöfen. Leipzig 1892. – ANDERSON, The Chemistry of Coke. London 1904. – TOLDT, Regenerativ-Gasöfen. Leipzig 1907. – SPILKER, Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle. Neu bearbeitet von O. DITTMER und R. WEISSGERBER, 3. Aufl., Halle 1920 – HERWEGEN, Kokereitechnik. Gelsenkirchen 1911. – SAY, La fabrication du Coke. Paris 1912. – SCHREIBER, Aufbereitung, Brikettierung und Verkokung der Steinkohle. Braunschweig 1914. – SIMMERSBACH-SCHNEIDER, Kokschemie. Berlin 1930. – GLUUD, Handbuch der Kokerei. Halle a. d. S. 1927/28. – LITINSKY, Kokerei- und Gaswerksöfen. Halle a. d. S. 1928. – LOCHANSKI, Grundlagen der Kokerei und der Gewinnung der Nebenprodukte. Leningrad 1928. – MUHLERT-DREWS, Technische Gase. Leipzig 1928. – HOCK, Kokereiwesen Dresden 1930. – BERTELSMANN-SCHUSTER, Technische Behandlung gasförmiger Stoffe. Berlin 1930.

Wilhelm Bertelsmann und *Fritz Schuster.*

Kokosnußfaser ist die technisch verwendete Fruchtfaser aus der braunen faserigen Schicht, die die Schale der Früchte der Kokospalme (Cocos nucifera) umhüllt. Ihre Heimat ist Vorderindien, besonders Ceylon. Dort werden die Nüsse gespalten, 30–40^h in heißem Wasser eingeweicht und gequetscht. In einer Art Klopfwolf werden die Fasern von den Schalen gelöst und weiterhin durch Kämmen in die langen steifen „Bristle“- und die kurzen weichen „Kombing“-Fasern geschieden. Die kurzen Fasern werden an Ort und Stelle zu grobem Garn versponnen, das unter dem Namen Coir nach Europa gelangt und zu Matten, Geflechten und Wandbespannungen verwendet wird. Meist wird Baumwolle mit eingesponnen. Die langen Fasern dienen zur Herstellung von Bürsten. Von Natur aus ist die Kokosnußfaser rötlichbraun. Sie läßt sich aber leicht färben und verhält sich in dieser Beziehung ähnlich wie Jute. *Ristenpart.*

Kollodiumwolle ist eine schwach nitrierte Cellulose; über Herstellung und Verwendung zu Explosivstoffen s. Bd. IV, 759, 775; sie dient ferner zur Herstellung von Celluloid (Bd. III, 133) und den daraus bereiteten Lacken sowie in der Filmfabrikation (Bd. V, 346). Ihre Lösungen in Ätheralkohol oder Amylacetat dienen als Klebemittel (Bd. VI, 556), ferner für pharmazeutische Zwecke, in der Photographie (s. d.), als Tauchlack für Gasglühkörper (Bd. V, 555) und bei Herstellung von Ledersatz. *Ristenpart.*

Kolloide wurden von GRAHAM 1862 Stoffe genannt, die in wässeriger Lösung nicht oder nur sehr langsam durch dichte Membranen diffundieren können und sich dadurch scharf von den Krystalloiden unterscheiden. Schon vor GRAHAM waren insbesondere durch FARADAY, SELMI, BERZELIUS u. a. eine Anzahl der hierhergehörigen Systeme näher bekannt geworden. Die weitere Entwicklung der Kolloidchemie ist in erster Linie auf das Studium der kolloiden Sulfide und Metalle zurückzuführen, später auch auf das der kolloiden Salze, Oxyde und der organischen Kolloide. Allmählich gewann man die Überzeugung, daß die Kolloidlösungen die gelöste Materie in Form von Teilchen enthalten, deren Größe zwischen molekularen und mikroskopischen Dimensionen liegt. Die Ultramikroskopie (SIEDENTOPF und ZSIGMONDY, *Ann. Physik.* [4] **10**, 1 [1903]) hat diese Auffassung in weitgehendem Maße bestätigt. Kolloide sind somit nach heutiger Auffassung heterogene Systeme von mindestens 2 Phasen mit einer außerordentlich großen Grenzflächenentwicklung.

GRAHAMsche Einteilung. GRAHAM teilt die homogen erscheinenden Lösungen ein in krystalloide und kolloide, je nachdem die gelöste Materie Pergament oder andere Membranen zu durchwandern vermag oder nicht. Die krystalloiden Lösungen (Zucker-, Kochsalzlösungen u. s. w.) besitzen hohen osmotischen Druck, großes Diffusions- und Krystallisationsvermögen. Die kolloiden Lösungen (wie Lösungen von Leim, Gummi, Dextrin, Eiweiß, Stärke u. s. w.), deren Teilchen durch Pergamentpapier nicht zu diffundieren vermögen, besitzen hingegen geringen, zum Teil kaum meßbaren osmotischen Druck[1], unbedeutendes Diffusionsvermögen und hinterbleiben nach dem Abdampfen des Lösungsmittels in der Regel als amorph erscheinende Rückstände. Das Krystallisationsvermögen fehlt ihnen jedoch nach neueren Forschungen nicht vollständig, und man kann zuweilen wohl ausgebildete Krystalle auch aus Kolloidlösungen erhalten. Alle diese vorher erwähnten Eigenschaften stehen in Beziehung zu dem relativ gröberen Zerteilungsgrade, welcher für Kolloidlösungen gegenüber den krystalloiden Lösungen charakteristisch ist. Schon GRAHAM hat die Eigentümlichkeiten der Kolloidlösungen auf die relative Größe ihrer Moleküle zurückgeführt. Wir wissen gegenwärtig, daß in der Mehrzahl der Fälle die in Kolloidlösungen enthaltenen Teilchen nicht mehr als eigentliche Moleküle, sondern vielmehr als Molekularaggregate anzusehen sind. Einige der Kolloidlösungen enthalten jedoch wirkliche Moleküle oder Ionen des gelösten Körpers, die infolge ihrer Größe, Adsorptionsfähigkeit oder aus anderen, unbekannten Gründen die Pergamentmembranen nicht mehr oder nur sehr langsam zu durchdringen vermögen.

Eine scharfe Grenze zwischen Kolloid- und Krystalloidlösungen existiert demnach nicht, ebensowenig eine scharfe Grenze zwischen Kolloidlösungen und absetzenden Suspensionen, indem eine stetige Reihe von Übergängen durch das Gebiet stark getrübter Zerteilungen von den ersteren zu den letzeren hinüberführt.

---

[1] Da der osmotische Druck unter anderem von der Konzentration abhängig ist, so gilt dieser Vergleich nur für Lösungen gleichen Prozentgehalts und gleicher Temperatur.

Wir können Kolloide heute als disperse Systeme definieren, deren Dispersitätsgrad zwischen 1×10^{-7} bis 1×10^{-4} *cm* liegt. Das Wesen eines kolloiden Gebildes ist also, daß es aus 2 oder mehreren Phasen besteht, von denen mindestens eine Phase aus Teilchen kolloiden Dispersitätsgrades bestehen muß. Nach dieser Auffassung ist es gleichgültig, ob diese Teilchen besonders große Einzelmoleküle oder einzelne krystallinische Teilchen oder Teilchen eines amorphfesten Stoffes sind oder aus Tröpfchen oder Gasbläschen bestehen. Jeder Stoff ist prinzipiell befähigt, kolloide Systeme zu bilden (P. P. v. WEIMARN).

Die lineare Ausdehnung der Moleküle von gewöhnlichen Lösungen liegt zwischen $1-10 \times 10^{-8}$ *cm*, die der Kolloidteilchen zwischen 1×10^{-7} bis 1×10^{-4} *cm*, die der Teilchen von groben Dispersionen über 1×10^{-4} *cm* (ZSIGMONDY).

Wässerige kolloide Lösungen nennt GRAHAM Hydrosole, alkoholische Alkosole, Kolloidlösungen in Schwefelsäure Sulfosole; Kolloidlösungen in organischen Lösungsmitteln werden Organosole genannt. Beim Eindampfen verwandeln sich Kolloidlösungen häufig in Gallerten, wobei der Vorgang der Erstarrung oft irreversibel ist, so daß man durch Behandlung der Gallerte mit Wasser bzw. mit dem verdampften Lösungsmittel nicht wieder die ursprüngliche Lösung zurückerhalten kann. Solche Gallerten oder auch ihre Trockenrückstände werden Gele genannt, und man kann sie je nach der Art der in ihnen enthaltenen Flüssigkeit unterscheiden in: Hydrogele, Alkogele, Sulfogele u. s. w.

Optische Eigenschaften der Kolloidlösungen.

Die kolloiden Lösungen können entweder farblos oder verschiedenfarbig sein; namentlich die kolloiden Metalle zeichnen sich durch große Mannigfaltigkeit und Intensität ihrer Färbungen aus. Kolloides Gold z. B. kann rot, blau, violett und braun erscheinen und übertrifft an Färbevermögen sogar organische Farbstoffe. Im gewöhnlichen Mikroskop betrachtet, erscheinen sämtliche Kolloidlösungen homogen; dagegen weist die Mehrzahl von ihnen eine Inhomogenität auf, wenn man Sonnenlicht mit Hilfe einer Linse sammelt und in das Innere der Flüssigkeit fallen läßt. Das von den Kolloidteilchen abgebeugte Licht ist linear polarisiert, wodurch es sich von Fluorescenzlicht unterscheidet. Nicht alle Kolloidlösungen zeigen aber diese Erscheinung (das TYNDALLsche Phänomen), wie es auch umgekehrt Krystalloidlösungen gibt, welche das Licht polarisieren. In diesen wie in den übrigen Eigenschaften zeigen sich also kontinuierliche Übergänge zwischen den Kolloid- und Krystalloidlösungen.

Die quantitative Bestimmung der Trübung erfolgt entweder in der Durchsicht (Colorimeter) oder durch die Sicht von der Seite (Abbeugung; Nephelometer). Beide Methoden leiden an dem gleichen prinzipiellen Mangel: die Veränderung der Trübung steht in keiner einfachen Beziehung zur Dispersität (BECHHOLD); die Trübung erreicht ihr Maximum, wenn die Dispersität der Teilchen die Größenordnung der Lichtwellenlänge (Teilchendurchmesser 400—800 $\mu\mu$) besitzt.

Ultramikroskopie. In vielen Kolloidlösungen lassen sich die Einzelteilchen mit Hilfe des Ultramikroskops (SIEDENTOPF und ZSIGMONDY, *Ann. Physik.* [4] **10**, 1—39 [1903]) sichtbar machen. Dieses Instrument beruht auf intensivster Seitenbeleuchtung einer kleinen Schicht der Kolloidlösung, auf welche das Beobachtungsmikroskop eingestellt wird. Die Beleuchtung ist derart eingerichtet, daß kein Strahl der Lichtquelle in das Auge des Beobachters fällt und daß dieses nur das von den Teilchen selbst abgebeugte Licht empfängt.

Feste Körper werden in gleicher Weise untersucht. Durch ein zweites Projektionsobjektiv und ein zur Beleuchtung dienendes achromatisches Mikroobjektiv wird ein stark verkleinertes Bild des Präzisionsspaltes im Präparat entworfen; es wird somit für die Beobachtung im festen Präparate auf optischem Wege ein Dünnschnitt von wenigen Mikromillimetern Dicke hergestellt.

Ein neues Ultramikroskop für die Untersuchung von kolloiden Lösungen (Immersions-Ultramikroskop; R. ZSIGMONDY, *Phys. Zeitschrift* **14**, 975 [1913]; ferner ZSIGMONDY und BACHMANN, *Kolloid-Ztschr.* **14**, 281 [1914]) (Abb. 264) ist für Anwendung von Immersionsobjektiven eingerichtet. Es vereinigt ein gutes Dunkelfeld mit großer Helligkeit und läßt Ultramikronen noch bis etwa 3—4 $\mu\mu$ (1 $\mu\mu$ = 0,000 001 *mm*) wahrnehmen. Die zur Beleuchtung wie zur Beobachtung dienenden

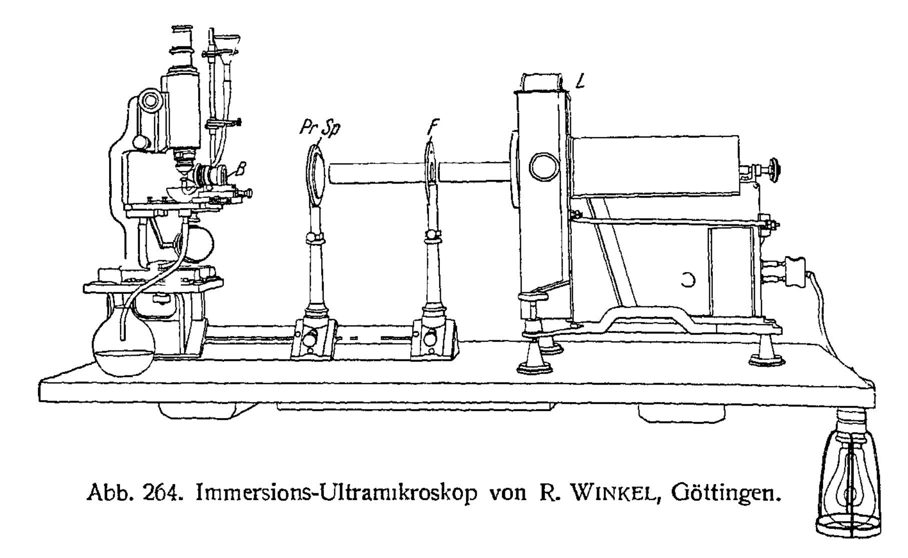


Abb. 264. Immersions-Ultramikroskop von R. WINKEL, Göttingen.

Immersionsobjektive hoher Apertur sind gegeneinander seitlich abgeschliffen und gestatten Beobachtung im hangenden Tropfen. Das Fernrohrobjektiv F entwirft ein Bild der Lichtquelle L (Bogenlampe) in der Ebene des Präzisionsspalts $PrSp$; das Beleuchtungsobjektiv B (Kondensor) bildet den Spalt im zu beobachtenden Praparat ab. Es kann mit und ohne den Spalt beobachtet werden.

In Abb. 265 ist die eigentliche Beleuchtungsvorrichtung in größerem Maßstabe dargestellt. Das Beleuchtungsokjektiv L mit dem aufgesteckten Beobachtungstrog K ist mit seinem Träger M auf einem Kreuzschlitten montiert. Das Beobachtungsobjektiv O sitzt in einer am Tubusende angebrachten Schlittenfassung *Sch*. Die zu untersuchende kolloide Lösung gelangt durch den Schlauch A in den Beobachtungstrog K. Das Beobachtungsobjektiv O taucht von oben in den in dem Trog K hangenden Flüssigkeitstropfen.

Neben diesen besonderen Ultramikroskopen kommt besondere praktische Bedeutung noch den Kardioidkondensoren zu, welche in jedes gewohnliche Mikroskopstativ eingebaut werden können.

Der Kardioidkondensor ist ein nahezu aplanatischer und anastigmatischer Dunkelfeldkondensor. Er gehört zu den bisphärischen Spiegelkondensoren und ist wie alle Spiegelkondensoren streng achromatisch. Die in Abb. 266 wiedergegebene mikrophotographische Aufnahme des Strahlenverlaufs in einer Uranglasplatte veranschaulicht deutlich die Strahlenvereinigung. Unter dem Mikrophotogramm ist ein Durchschnitt durch den Kondensor gezeichnet. Die Strahlen werden zunachst an der inneren konvexen Kugelfläche zerstreut, sodann an der äußeren konkaven Kugelfläche reflektiert und im Praparate vereinigt.

Abb. 265.
Beleuchtungsvorrichtung des Ultramikroskops von R. WINKEL, Göttingen.

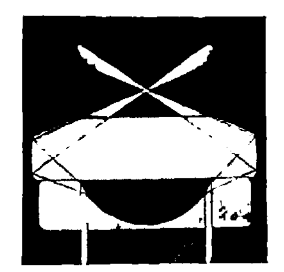


Abb. 266.
Strahlengang im Kardioidkondensor und einer aufgelegten Uranglasplatte.

Je nachdem sich die Einzelteilchen (Ultramikronen) bei bestem Sonnenlicht sichtbar machen lassen oder nicht, bezeichnet man sie als submikroskopische Teilchen (Submikronen) oder amikroskopische Teilchen (Amikronen). Die Teilchen werden nicht in ihrer wahren Gestalt, sondern stets als Beugungsscheibchen abgebildet.

In jüngster Zeit hat A. SZEGVARI besondere Blenden und Beleuchtungsvorrichtungen angebracht, die es gestatten, wenigstens zwischen isodimensionalen Teilchen, also etwa kugelförmigen, und solchen mit Bevorzugung einer Richtung, wie stabchenförmigen, zu unterscheiden (Azimutblende).

BROWNsche Bewegung. Die Ultramikronen der Kolloidlösungen sind geradeso wie die Moleküle in ununterbrochener oszillatorischer und translatorischer Bewegung begriffen, einer Bewegung, die der Botaniker BROWN schon vor nahezu einem Jahrhundert an mikroskopischen Teilchen beobachtet hat.

Die Bewegung der Ultramikronen ist allerdings beträchtlich lebhafter als die der mikroskopischen Teilchen. EINSTEIN und v. SMOLUCHOWSKI haben Formeln abgeleitet, aus welchen sich der in der Zeit zurückgelegte Weg aus bekannten oder zu beobachtenden Daten berechnen läßt. Die Prüfung dieser Formel durch THE SVEDBERG und PERRIN hat es ermöglicht, die wirkliche Anzahl der Mole-

küle im Grammolekül auf einem neuen Wege abzuleiten, gleichfalls in Übereinstimmung mit den Daten der kinetischen Gastheorie. Das für die Kolloidchemie wichtigste Resultat dieser Untersuchungen besteht in der Erkenntnis, daß die kinetische Energie eines beliebigen Kolloidteilchens ebenso groß ist wie diejenige eines Moleküls. Die Ultramikronen kolloider Lösungen verhalten sich demnach in energetischer Hinsicht wie die Moleküle krystalloid gelöster Stoffe. In ihrer Gesamtzahl üben sie osmotischen Druck gegen eine Membran aus, welche sie vom reinen Lösungsmittel trennt. Der osmotische Druck ist abhängig von der Anzahl der vorhandenen Kolloidteilchen und nur deshalb verhältnismäßig klein, weil die Zahl der Ultramikronen in Kolloidlösungen in der Regel beträchtlich hinter der der Krystalloidlösungen zurücksteht. Kolloidlösungen unterscheiden sich demnach von den Krystalloidlösungen im wesentlichen nur dadurch, daß die Materie in ihnen auf eine kleinere Zahl größerer Teilchen verteilt ist. Mit der Teilchengröße im Zusammenhang steht auch ihre Unfähigkeit, durch Membranen zu diffundieren; dies hat zu 2 wichtigen praktischen Anwendungen geführt: zur Dialyse und Ultrafiltration, die für die Reinigung kolloider Systeme von größter Bedeutung sind.

Dialyse und Ultrafiltration.

Mit der Dialyse (Bd. III, 644) läßt sich auch die Elektrolyse zwecks Beschleunigung des Ionenabtransportes verbinden. Mit Hilfe dieser Methode, Elektrodialyse, gelingt es in der Tat, elektrolytfreie Sole zu erhalten (vgl. Bd. IV, 401). Es soll aber hier nicht unerwähnt bleiben, daß diese Verfahren dann praktisch versagen, wenn neben den Elektrolyten noch andere ionendisperse, aber elektrolytisch nicht dissoziierte Stoffe entfernt werden sollen. In diesem Falle kommt man durch die einfache Dialyse oft weiter, sofern nur die zu entfernenden Stoffe überhaupt diffusabel sind, da die Elektrodialyse nur zu kurze Zeit dauert, als daß die elektrolytisch nicht dissoziierten Stoffe während dieser Operation gleichzeitig aus dem Sol durch die Membranen vollständig hindurch diffundieren könnten. Man dialysiert daher in diesem Falle zweckmäßig erst längere Zeit in gewohnter Weise und entfernt nur die letzten Reste von Elektrolyten durch Elektrodialyse (PAULI). H. BECHHOLD (*Biochem. Ztschr.* **157**, 85 [1925]) hat nun neuerdings auf ein weiteres Kombinationsverfahren aufmerksam gemacht, mit dem es möglich ist, auch unter diesen Umständen rascher zum Ziele zu kommen als durch einfache Dialyse oder Elektrodialyse. Im Anschluß an ältere Arbeiten des Grafen B. SCHWERIN wird die Filterwirkung mit der Elektrolyse kombiniert. Da bei diesen Verfahren, Elektroultrafiltration, neben der Filterwirkung der Membranen noch eine Entfernung der Elektrolyte durch Elektrolyse stattfindet, so ist es ohne weiteres ersichtlich, daß diese Verfahren mit zu den zweckmäßigsten Reinigungsmethoden kolloider Lösungen zählen. Nicht zu vergessen sind schließlich noch die elektroosmotischen (Bd. IV, 401) Reinigungsverfahren, bei denen die zu entfernenden Stoffe gleichzeitig mit dem Dispersionsmittel elektroendosmotisch entfernt werden. Sehr brauchbar ist eine Einrichtung der ELEKTRO-OSMOSE A. G. (*D. R. P.* 333 575), bei der das zu reinigende Sol durch eine Waschflüssigkeit auf elektroendosmotischem Wege ausgewaschen wird. Sowohl bei diesem Verfahren als auch mit den Elektroultrafiltrationsmethoden kann eine Konzentration der Sole mit der Reinigung verbunden werden.

Zur Ultrafiltration verwendet man zweckmäßig nicht Pergamentmembranen, welche dem Durchtritt der Wassermoleküle großen Widerstand entgegensetzen, sondern am besten dünne Häutchen aus Kollodium, die man sich selbst leicht herstellen kann. Auch als Membran für Dialysatoren sind derartige Kollodiumhäutchen sehr geeignet.

BECHHOLD (*Ztschr. physikal. Chem.* **60**, 257 [1907]) tränkt Papierfilter mit Eisessigkollodium verschiedener Konzentration und erhält so Filter von abgestufter Porengröße, die sich zur Trennung von Hydrosolen verschiedener Teilchengröße in bester Weise eignen. BECHHOLD arbeitet unter einem Überdruck von mehreren *Atm.*, und es gelingt ihm auf diese Weise, selbst Albumosen verschiedener Qualität voneinander zu trennen.

In neuester Zeit ist es ZSIGMONDY und BACHMANN gelungen, Filter abgestufter Porengröße herzustellen, die als Membranfilter in den Handel kommen. Sie eignen sich besonders gut für präparative, analytische und bakteriologische Zwecke, da sie ein sehr schnelles Filtrieren gestatten und dabei die feinsten mikroskopischen und auch ultramikroskopischen Teilchen mit Sicherheit zurückhalten und wegen ihrer glatten, glänzenden Oberfläche eine quantitative Entfernung des Niederschlags ermöglichen (R. ZSIGMONDY und W. BACHMANN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **103**, 119 [1918]; *D. R. P.* 329 060, 329 117).

Elektrische Eigenschaften der Kolloidlösungen.

Die Ultramikronen der Hydrosole sind in der Regel elektrisch geladen, und viele Reaktionen der Kolloide sind auf diese Ladungen zurückzuführen. Den Ladungssinn erkennt man am besten in geeigneten Überführungsapparaten. Es hat sich gezeigt, daß die Metallhydrosole, ferner der kolloide Schwefel, kolloides Selen, kolloide Sulfide, Kieselsäure, Zinnsäure sowie die Teilchen saurer Farbstoffe negativ geladen sind, während die Hydrosole schwach basischer Oxyde und basischer Farbstoffe ihrem chemischen Charakter entsprechend positive Kolloidteilchen enthalten, die zur Kathode wandern. Hydrophile Kolloide (z. B. Proteine) besitzen oft, solange sie elektrolytfrei sind, keinen deutlich erkennbaren Wanderungssinn (L. MICHAELIS, isoelektrische Zone); erst Elektrolytzusatz (H- bzw. OH'-Ionen) verleiht den Teilchen eine definierte Wanderungsrichtung (Kolloidelektrolyte). Die elektrische Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen stimmt in der Größenordnung überein mit derjenigen höher molekularer organischer Ionen (in der Regel 2—3 μ pro 1'' für ein Potentialgefälle von 1 V pro 1 cm). Die elektrische Ladung der Einzelteilchen beträgt hingegen meistens ein Vielfaches einwertiger Ionen. Ursache der elektrischen Wanderung — Elektrophorese — ist die Potentialdifferenz an der Grenzfläche der beiden Phasen. Dieses elektrokinetische Potential ist das Potential zwischen der unmittelbar an die feste Phase angrenzenden und fest anhaftenden Flüssigkeitsschicht und der Flüssigkeit selber. Technisch wichtig geworden ist die Elektrophorese kolloider Teilchen mit flüssigem Dispersionsmittel (Elektroosmose, Bd. IV, 401) und gasförmigem Dispersionsmittel (Elektrofilter, Bd. IV, 388). Auf der Teilchenladung beruht unter anderem die Beständigkeit irreversibler Hydrosole wie die der Metalle, der Sulfide, vieler Oxyde u. s. w. Nimmt man den Teilchen dieser Hydrosole ihre Ladung, so koagulieren sie unter flockenartigem Zusammentritt der Ultramikronen. Die Elektrolytkoagulation ist vielfach eingehend studiert worden, und man hat gefunden, daß die den Teilchen entgegengesetzt geladenen Ionen die Koagulation bewirken, indem sie sich mit den Ultramikronen vereinigen, sie entladen und so mit in den Niederschlag gelangen. Dieser Vorgang hat auch für die analytische Chemie Bedeutung. Bei der Fällung mancher Kolloide wie der reinen Metallkolloide und Sulfide hat sich ferner eine Regelmäßigkeit herausgestellt, nach welcher 2wertige Ionen bedeutend stärker fällend wirken als 1wertige und 3wertige wieder stärker als 2wertige; diese Regel („Wertigkeitsregel") hat jedoch nur beschränkte Gültigkeit. Nach H. FREUNDLICH bezeichnet man als elektrokratische Kolloide diejenigen, die in praktisch entladenem Zustande ausfallen, und als nichtelektrokratisch jene, die auch unter diesen Bedingungen lösungsstabil sind.

Gegenseitige Fällung der Kolloide. Mit der Teilchenladung in engem Zusammenhange steht auch die gegenseitige Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide. Wie BILTZ gezeigt hat, existiert dabei eine Fällungszone innerhalb bestimmter Mischungsverhältnisse. Ist jedoch das eine oder das andere der Kolloide in beträchtlichem Überschuß vorhanden, so tritt überhaupt keine Fällung ein, sondern das im Überschuß vorhandene Kolloid erteilt dem entgegengesetzt geladenen seine Ladung und wirkt auf diese Weise schützend.

Peptisation. Während bei der Elektrolytkoagulation elektrisch geladene Ultramikronen entladen werden, was Niederschlagsbildung zur Folge hat, kann man umgekehrt in vielen Fällen flockige Niederschläge oder Hydrogele durch geeignete Elektrolytzusätze aufladen und in kolloide Lösung bringen (peptisieren). Solche Elektrolyte (Peptisationsmittel) finden vielfach Anwendung zur Herstellung von Kolloidlösungen. Peptisationsmittel sind z. B. verdünnte Laugen, Säuren oder auch Schwermetallsalze. Die Aufladung der Teilchen erfolgt unter Aufnahme von Ionen, die den Teilchen ihre Ladung erteilen und mit ihnen fest verbunden bleiben. Die

Folge der elektrischen Aufladung (Ionisation) der Ultramikronen ist ein Zerfall der Flocken in submikroskopische und amikroskopische Ultramikronen, die sich dann ganz ähnlich wie Komplexionen verhalten.

Die durch Peptisation erhaltenen Hydrosole gleichen in vieler Hinsicht gewöhnlichen Elektrolytlösungen, unterscheiden sich von ihnen aber durch Ungleichheit und beträchtlichere Größe ihrer Ultramikronen. Peptisatoren spielen auch eine hervorragende Rolle bei der Herstellung kolloider Systeme auf mechanischem Wege. PLAUSON nannte diese Stoffe „Dispersatoren“ und wies auf ihre besondere Wichtigkeit bei Naßmahlprozessen hin.

Adsorption s. S. 718.

Schutzwirkung. Gleichgeladene Kolloide lassen einander nicht immer unbeeinflußt; vielfach treten sie trotz gleichsinniger elektrischer Ladung zu Komplexen zusammen[1], deren Reaktionen andere sind als diejenigen der Komponenten, jedoch stets derart, daß eines der Kolloide einen bestimmenden Einfluß auf das Verhalten der Gemische des Reaktionsproduktes hat. Am auffälligsten zeigen sich diese Erscheinungen bei der Schutzwirkung, welche elektrolytbeständige, reversible Kolloide auf irreversible Hydrosole, wie diejenigen der Metalle, ausüben. Rotes kolloides Gold z. B. wird durch Kochsalz unter Farbenumschlag nach Blau koaguliert. Ein minimaler Zusatz von Gelatine, Casein, Gummi arabicum u. dgl. zum Goldhydrosol genügt aber, um den Farbenumschlag vollständig hintanzuhalten.

Ebenso wie die Elektrolytkoagulation wird auch die Koagulation irreversibler Kolloide beim Eindampfen durch genügende Mengen von Schutzkolloiden verhindert. Man erhält wasserlösliche Trockenrückstände, die die Fähigkeit behalten, sich selbständig im Medium zu zerteilen. Die Wasserlöslichkeit von LEAS kolloidem Silber, PAALS kolloidem Gold, Platin und Palladium beruht auf der Gegenwart von Schutzkolloiden. Man macht auch in der Technik vielfach davon Gebrauch zur Herstellung wasserlöslicher Metallkolloide, wie Collargol, kolloides Arsen, Wismut u. s. w.

Die Schutzwirkung der verschiedenen organischen und anorganischen Kolloide variiert in sehr weiten Grenzen; ein Maß dafür gibt die Goldzahl, d. h. diejenige Anzahl *mg* Schutzkolloid, die eben nicht mehr ausreicht, um den Farbenumschlag (nach Violett) von 10 cm^3 hochroter Goldlösung durch 1 cm^3 10%iger Kochsalzlösung zu verhindern (ZSIGMONDY). Nach WO. OSTWALD bestimmt man auf einfachere Weise eine „Kongorubin“-Zahl. Die umstehende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der technisch wichtigsten Schutzkolloide.

Sensibilisierung. Hydrophile Kolloide, welche in hohen Konzentrationen die typischen Eigenschaften eines Schutzkolloids haben, wirken in niederen Konzentrationen oft fällungsfördernd (Sensibilisierung).

Zur Charakterisierung verschiedener hydrophiler Kolloide kann nach BERMANN und REITSTÖTTER neben der Goldzahl (Schutzwirkung) mit Vorteil die „Eisenzahl“ (Sensibilisierung) herangezogen werden: man bestimmt die Kochsalzkonzentration, die erforderlich ist, um in Gegenwart des sensibilisierenden Kolloids ein bekanntes Eisenoxydsol zu fällen.

Gelstrukturen.

Unter Gel versteht man die aus kolloiden Lösungen gebildeten Gallerten und ihre Trockenrückstände. Man kann sich ein Hydrogel entstanden denken durch Wachstum amikroskopischer Teilchen und flockenartiges Zusammentreten derselben. Sind diese Flocken sehr dicht gelagert, so bekommen sie Zusammenhang und bilden elastische, bei weiterem Eintrocknen formbeständige Gallerten, die bei vollständiger Entwässerung eine glasartige oder getrübte, amorph erscheinende Masse hinterlassen. Manche Hydrogele, wie das der Kieselsäure, sind nach dem Eintrocknen von außerordentlich feinen Poren durchsetzt, deren Feinheit so groß ist, daß dadurch die optische Homogenität des Gels nicht wesentlich beeinträchtigt wird. Andere, wie wässerige Gelatinegallerte, verschließen beim Eintrocknen ihre Poren, so daß sie für Flüssigkeiten undurchlässig werden, haben aber die Eigentümlichkeit, in geeigneten Medien aufzuquellen und eine Gallerte zu bilden, die eventuell bei höherer Temperatur in ein Sol übergeht. Feinporige, trockene Gele, wie das der Kieselsäure (ZSIGMONDY-PATRICK), weisen eine Reihe interessanter Erscheinungen

[1] Auch entgegengesetzt geladene Kolloide können neben Fallung Schutzwirkung herbeiführen.

Schutzkolloid	Autor	D. R. P.	Besonders geeignet für die Herstellung folgender Sole
Adrenalin	E. RICHTER	345 756	*Cu, Au, Hg, Pt*
Albumine	A. LIEBRECHT und F. RÖHMANN	88 121	*Ag*
	Heyden	165 282	*Hg*-Salze
	"	202 561	*As*
	"	326 655	*Cu, Fe, Ni, Pb, Sn, Al, Mo, Ti, W, Co*
	H. GRAUERT	275 704	*Ag, Au, Pd, J, Pt*
	R. ZSIGMONDY[1]		
Albumosen	*I. G.*	105 866	*Ag*
	Heyden	165 282	*Hg*-Salze
	"	202 561	*As* (Vgl. auch *D. R. P.* 104 496, 135 308 und 135 309).
	Schering	268 968	*Ag*-Salze
	Kalle	133 587	allg.
	R. ZSIGMONDY[2]		
Alkyläther d. Kohlenhydrate	L. LILIENFELD	403 714	*Se*- und *Te* Salze
	"	388 369	
Alkylendiamine	*Ciba*	430 090	*Se*, SiO_2, *Au, Pt, AgCl*
Amylodextrin	LECINWERKE Dr. LAVES	323 596	SiO_2
Carraghenmoos	"	337 796	SiO_3
Casein	A. LIEBRECHT und	82951	*Ag*
	F. RÖHMANN	88 121	*Ag*
	"	94 285	*Hg*
	V. RAD	100 874	*Hg, Ag, Fe*
	Kalle	171 938	*Cu*-Verbindungen
	"	288 965	*HgJ*
	A. BUSCH	177 109	*S-Bi*-Verbindungen
	"	189 478	*Hg*
	HOFFMANN-LA ROCHE	330 816	Pyrophosphate
	J. A. WÜLFING	312 702	
	I. G.	383 098	*Cu*
Celluloseablaugen	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	327 685	Ton
	H. BARDT	431 569	*Hg, Ag, Au*
	CHEM. FABRIK K. ALBERT	438 371	allg., außer Edelmetallen
	H. WESCHE, K. BRODERSEN und *I. G.*	445 483	*CuO, CaO* (Hydrolysierte Lauge)
	"	446 050	*CuO* (Oxydierte Lauge)
	KÖNIGSBERGER ZELLSTOFF- und KOHOLYT-A.-G.	419 364	*Cu* (Chlorierte Ablauge)
Dextrin	A. GUTBIER[3]		*Ag*
	C. LEA[4]		*Ag*
	A. LOTTERMOSER[5]		
	Kalle[6]	280 414	*Hg*
Dimethyl-p-phenylendiamin	E. RICHTER	342 212	*Au, Hg, Pt, Cu, Al, Fe, Mn*
Eiweißabbauprodukte	*Kalle*	170 433	*Ag, Au*
	"	170 434	*Cu*-Verbindungen
	"	171 936	" "
	"	171 937	" "
	"	171 938	" "
	"	172 725	" "
	K. M. HOFFMANN	185 599	Hg_2O
	"	185 600	*Hg*
	R. ZSIGMONDY[7]		
Eiweißstoffe	*Heyden*	202 561	*As*-Verbindungen
	R. ZSIGMONDY[8]		
Fettsäuren	ROTH	228 130	
Gallensäure	"	240 393	*Ag*
	SOC. CHIM. DES USINES DU RHÔNE	351 586	*Ag*
Gelatine (und Gelatosen)	*Heyden*	103 406	*Ag*-Halogenide
	"	229 706	*HgS*

[1] Lehrbuch, 4. Aufl., S. 355. — [2] Ebenda S. 338, 355. — [3] *Kolloid-Ztschr.* **30**, 10, 31 [1922]. — [4] *Amer. Journ. Science (Silliman)* [3] **41**, 482 [1891]. — [5] *Journ. prakt. Chem.* [2] **71**, 301 [1905]. — [6] *Kolloid-Ztschr.* **18**, 97 [1916]. — [7] Lehrbuch, 4. Aufl., S. 175. — [8] Ebenda S. 175, 353 ff.

Schutzkolloid	Autor	D. R. P.	Besonders geeignet für die Herstellung folgender Sole
Gelatine (und Gelatosen)	K. SCHWICKERATH	118 050	*Hg*, *Fe*, *Ag*
	I. G.	141 967	*Ag*-Verbindungen
	"	146 792	" "
	"	146 793	*Ag*
	"	134 197	*Zn* (vgl. *D.R.P.* 101 683, 105 866)
	Knoll	135 306	*As*-Säuren
	"	135 307	" "
	H. BRAT	163 815	*Ag* (Gluton nach *D.R.P.* 121 997)
	CHR. KELBER u. A. SCHWARZ	245 621	*Ag*, *S*
	"	260 849	*S*
	A. CLASSEN	281 305	*Au*, *Mo*, *W* u. s. w.
	Kalle[1]	286 414	*Hg O*
	L. WÖHLER[2]		*Pt*
	R. ZSIGMONDY[3]		
Globuline	V. KAUFMANN	101 683	
	Heyden	202 561	*As*-Verbindungen
	J. REITSTÖTTER[4]		
Glutin	CHR. KELBER u. A. SCHWARZ	245 621	*S*
	"	260 849	*Ag*
	Kalle	286 414	*Hg*, *HgO*
Glycerin	L. SARASON	216 824	*S*
	"	216 825	*S*
	O. FAUST	424 141	$As_2 S_3$ (Vgl. *D.R.P.* 172 471)
	A. MÜLLER u. P. ARTMANN[5]		
Gummi arabicum	A. MÜLLER u. P. ARTMANN[6]		
	A. GUTBIER u. andere[7]		*Pt*-Metalle u. a.
	Heyden	227 491	Cr_2O_3, MnO_2
	"	229 706	*HgS*
	"	326 655	*Cu*, WO_3
	Kalle	286 414	*Hg*
	J. MÜLLER	336 500	*S*, *Se*, Graphit u. s. w.
Harze	SOC. CHIM. DES USINES DU RHÔNE	351 586	*Ag*
Isländisches Moos	A. GUTBIER u. E. SAUER[8]		*Au*, *Cu*, *Pt*-Metalle
Kautschuk	*I. G.*	260 470	*Pb*, *Cu*-Organosole
Kieselsäure	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	285 025	*Au* (*E. P.* 9261 [1918])
	"	295 222	*Au*
	F. KUSPERT[9]		
	R. ZSIGMONDY[10]		
Koniferenrindenextrakt	H. VOGEL u. O. FAUST	414 186	*S*, *Ag*, *J* u. s. w.
Leinsamenschleim	A. GUTBIER[11]		*Ag*, *Au* (nicht geeignet für *Hg*-Sole)
Lysalbinsäure s. Protalbinsäure			
Norgine	CHEM. FABRIK GRUNAU	248 526	*S*, MnO_2, Ag_2O u. s. w.
	A. GUTBIER u. A.[12]		
Nucleinsäure	K. SCHWICKERATH	118 050	*Ag*; (*D.R.P.* 107 734)
	I. G.	188 435	*Ag*
	BASLER CHEM. FABR.	128 376	*Ag*
	L. SARASON	272 386	*Ag*, MnO_2
	"	302 093	
	BASLER CHEM. FABRIK	128 376	*Ag* (Nucleinsäure nach *D.R.P.* 107 734)
Peptone	*I. G.*	105 866	*Ag*
	"	118 353	*Ag*
	Heyden	165 282	*HgJ*
	W. WOLFF	272 517	allg.
	H. CROOKES u. L. STROUD	320 796	*Ag*, *Fe* u. s. w.
Pflanzenschleime	A. GUTBIER[13]		

[1] *Kolloid-Ztschr.* **18**, 97 [1916]. — [2] *Kolloid-Ztschr.* **7**, 247 [1910]. — [3] Lehrbuch, 4. Aufl., S. 176, 364. — [4] *Österr. Chemiker-Ztg.* **25**, 128 [1922]. — [5] Ebenda **7**, 149 [1904]. — [6] Ebenda **7**, 149 [1904]. — [7] *Kolloid-Ztschr.* **4**, 300, [1909]; **9**, 175, 230, 724 [1911]; **15**, 193, 210 [1914]. — [8] Ebenda **18**, 22 [1916]; **25**, 195 [1919]. — [9] *B.* **35**, 2815, 4066 [1902]. — [10] Lehrbuch, 4. Aufl., S. 212. — [11] *Kolloid-Ztschr.* **18**, 201 [1916]; **25**, 145 [1919]. — [12] Ebenda **33**, 92 [1923]. — [13] Ebenda seit 1909, zahlreiche Arbeiten.

Schutzkolloid	Autor	*D. R. P.*	Besonders geeignet für die Herstellung folgender Sole
Protalbinsäure	A. Paal u. Mitarbeiter[1]		
	Kalle	129 031	Stammpatent (Paal) (Albumin)
	„	132 322	„ (Paal) (Casein)
	„	133 587	„
	Kalle	157 172	*Pt, Os, Pd*
	„	164 663	Bi_2O_3 („Bismon“)
	„	170 433	*Au, Ag* („Lysargin“)
	„	170 434	*Cu*
	„	171 936	*Cu*-Verbindungen
	„	171 937	„ „
	„	171 938	„ „
	„	172 683	Bi_2O_3 (Vgl. *D. R. P.* 117 269, 129 031, 133 587)
	„	172 725	*Cu*-Verbindungen
	„	175 794	*Ag*-Verbindungen
	„	179 980	*HgO*
	„	180 729	Oxyde von *Co, Ni, Fe, Mn*
	„	180 730	Gem. v. *CuO* mit Hg_2O, Ag_2O
	„	185 197	arsensaures *Fe* („Ferriarsin“)
	Kalle[3]	248 525	*Pt*-Metalle
	„	286 414	*Hg*
	„	288 965	*Hg*-Halogenide
	Heyden	164 664	*S, Se* („Sulfidal“), auch *D. R. P.* 201 371
	„	165 282	*Hg* Halogenide
	K. M. Hoffmann	185 599	*HgO*
	„	185 600	*Hg, HgO*
	C. Bennert	304 003	
Quittenschleim	A. Gutbier u. A. Wagner[4]		*Ag, Au, Pt*
Salepschleim	A. Gutbier u. N. Kräutle[5]		*Sb*
Saponin	Z. Cartwright	225 707	Metalloxyde
	W. Riese	313 339	Ruß
Schweinegalle	*Riedel*	402 514	allg. (Vgl. *D. R. P.* 210 393)
Seifen	Z. Cartwright	225 707	
	R. Zsigmondy[6]		
	Roth	228 139	*Hg, HgO*, Ag_2O, *ZnO*
Serum	H. Grauert	275 701	Edelmetalle
	J. Reitstötter[7]		*Au*
Tannin	G. Acheson	191 840	Graphit
	Wo. Ostwald[8]		*Au, D. R. P.* 325 957, *Cu*-Casein-Tannin-Vbdg
Zinnsäure	A. Lottermoser[9]		*Hg, Cu, Ag, Au, Bi*

[1] *B.* **35**, 2206, 2219, 2224, 2230 [1902]; **37**, 124, 3862 [1904]; **38**, 526, 531, 1983 [1905]; **39**, 1545, 1550 [1906]; **40**, 1392 [1907], **41**, 805 [1908]; **46**, 2195 [1914]. — [2] *Journ. prakt. Chem.* [2] **71**, 358. — [3] *Journ. prakt. Chem.* [2] **71**, 358. — [4] *Kolloid-Ztschr.* **19**, 280 [1916]. — [5] Ebenda **20**, 83, 186 [1917]. — [6] Lehrbuch, 4. Aufl., S. 308. — [7] *Österr. Chemiker-Ztg.* **25**, 128 [1922]. — [8] Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 10. Aufl. [1927], S. 23. — [9] *Journ. prakt. Chem.* [2] **57**, 484 [1898].

auf, die vielfach technische Bedeutung haben. Wirft man sie ins Wasser, so zerknistern sie explosionsartig und füllen sich mit der Flüssigkeit unter Gasentwicklung. Das Volum des entweichenden Gases ist in der Regel beträchtlich größer als das der vorhandenen Hohlräume. Auch mit zahlreichen anderen Flüssigkeiten, wie Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol u. s. w., kann man die Hohlräume der Gele füllen.

Viscosität und Quellung. Viele Kolloidlösungen, namentlich diejenigen organischer Kolloide, zeichnen sich durch eine sehr beträchtliche, mit der Konzentration und Temperaturerniedrigung zunehmende Viscosität aus. Bei hydrophoben Kolloiden kommt als dritte Variable noch der Dispersitätsgrad hinzu; die Verhältnisse bei hydrophilen Kolloiden liegen ungemein kompliziert. Das mit dem Kolloid verkettete Wasser (Hydratation) und die Ionisation spielen eine große Rolle.

Quellung ist die Aufnahme von Dispersionsmittel durch das Kolloid. Vollziehen sich bei der Quellung keine irreversiblen Zustandsänderungen, so läßt sich die Wasseraufnahme als die Bildung einer festen Lösung von Wasser im quellbaren Körper auffassen (KATZ); das Wasser ist intermolekular gebunden. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß das Wasser zwischen die Molekelgruppen, die Mizellen, eindringt und so intermizellar gebunden wird (Faserstoffe). Der Einfluß von Elektrolyten auf die Quellung, insbesondere der Eiweißstoffe, ist sehr bedeutend (HOFMEISTERsche Reihen; vgl. Gelatine, Bd. V, 577). Nichtelektrolyte haben nur einen geringen Einfluß auf die Quellung.

Im Gegensatz zu Krystalloiden treten bei Kolloiden mit der Zeit Veränderungen mannigfaltiger Art ein, sie „altern"; z. B. lagern sich bei Solen oft die Teilchen zu größeren zusammen und bilden gröbere Teilchen, Gele verlieren zuweilen ihre Löslichkeit u. a. m.

Die Zähigkeit derartiger Lösungen kann durch Konzentrationserhöhung weitgehend gesteigert werden, so daß alle Zwischenstufen zwischen tropfbarer Flüssigkeit und festem Körper auftreten. Manche Kolloide haben wieder die Eigentümlichkeit, in mäßigen Konzentrationen in der Wärme tropfbar flüssige, beim Erkalten erstarrende Lösungen zu bilden (Gelatine, Stärke, Seifenlösungen u. s. w.); ein charakteristisches Merkmal der so gewonnenen Gallerten ist ihre Formbeständigkeit und beträchtliche Elastizität. Läßt man verdünntere Gelatinelösungen erkalten, so bilden sich in ihnen freibewegliche Ultramikronen aus, die unter günstigen Bedingungen sichtbar gemacht werden können; auf ihrem Aneinanderhaften in *konz.* Lösungen beruht die Gallertbildung.

Oberflächenspannung. Manche Kolloide, doch durchaus nicht alle, haben die Eigentümlichkeit, sich an der Oberfläche der Lösungen anzureichern und die Oberflächenspannung herabzusetzen. Darauf beruht einerseits die Schaumbildung, andererseits die Waschwirkung mancher Kolloide, wie im besonderen der Seifen. Auf der Anreicherung derartiger Stoffe an der Oberfläche beruhen mancherlei Anwendungen in der analytischen Praxis und Technik. Kolloide Sulfide z. B. können durch Schütteln ihrer kolloiden Lösung mit Äther, Benzol u. s. w. an der Grenzfläche der beiden Lösungsmittel angehäuft und damit aus der wässerigen Lösung vollständig entfernt werden. Erforderlich ist allerdings, daß man die Beständigkeit der Sulfidhydrosole durch geeignete Elektrolytzusätze herabsetzt. Eiweiß- und Peptonlösungen lassen sich trotz ihrer sonstigen Beständigkeit auch ohne Koagulationsmittel durch Schütteln an die Grenzfläche bringen (Anwendung zur Reinigung von Abwässern).

Systematik.

Disperse Systeme. Die kolloiden Lösungen können, wie schon vorher ausgeführt, als weitgehende Zerteilungen der Materie einem größeren Erscheinungsgebiet untergeordnet werden, den Zerteilungen überhaupt oder dispersen Systemen. Als disperse Phase bezeichnet WO. OSTWALD die zerteilte Materie, als Dispersionsmittel das Medium, in welchem die Teilchen sich befinden. Je nach der Teilchengröße kann man unterscheiden zwischen groben Dispersionen (Suspensionen, Emulsionen u. s. w.), fein dispersen Systemen (kolloide Lösungen) und molekular-dispersen Systemen (krystalloide Lösungen). Nach dem Aggregatzustand teilt WO. OSTWALD die dispersen Systeme in 9 Klassen ein:

1. *F* + *F* (gefärbtes Steinsalz, Rubinglas)
2. *F* + *Fl* (Mineralien mit flüssigen Einschlüssen)
3. *F* + *G* (Mineralien mit gasförmigen Einschlüssen)
4. *Fl* + *F* (Suspensionen u. s. w.)
5. *Fl* + *Fl* (Emulsionen u. s. w.)
6. *Fl* + *G* (Schaum)
7. *G* + *F* (Rauch, kosmischer Staub)
8. *G* + *Fl* (Nebel)
9. *G* + *G*

Hierin bedeutet *F* den festen, *Fl* den flüssigen und *G* den gasförmigen Aggregatzustand.

Hier sollen, dem allgemeinen Gebrauch folgend, nur die Systeme mit flüssigen Dispersionsmitteln eingehender besprochen werden.

Ohne hier auf die Theorien über die Struktur der Sole und Gele näher einzugehen, sei nur darauf hingewiesen, daß in den Solen 2 verschiedene Strukturelemente zu unterscheiden sind: Primärteilchen oder Protonen und Sekundärteilchen oder Polyonen (ZSIGMONDY). Erstere sind kleinste, masseerfüllte Teilchen, welche flüssig, amorph-fest oder krystallinisch sein können, letztere sind lockere oder dichtere Anhäufungen oder Zusammenballungen von ersteren zu Aggregaten (Mizellen).

Überragende Bedeutung gewinnen an kolloiden Systemen die Trennungsflächen der beiden Phasen. Um sich ein Bild von der Vergrößerung der Oberfläche eines Würfels von 1 *cm* Seitenlänge bei zunehmender Zerteilung zu machen, wird in Anlehnung an WO. OSTWALD die nebenstehende Tabelle gegeben:

Oberflachenwachstum eines Würfels bei zunehmender Zerteilung.

Kantenlange			Anzahl der Würfel	Gesamt oberflache
1	*cm*		1	6 cm^2
0,1	"		10^3	60 "
0,01	"		10^6	600 "
0,001	"		10^9	6000 "
0,0001	"	1 μ	10^{12}	6 m^2
0,00001	"	0,1 μ	10^{15}	60 "
0,000001	"	0,01 μ	10^{18}	600 "
0,0000001	"	0,001 μ = 1 μμ	10^{21}	6000 "

Mit dieser großen Oberflächenentwicklung der Kolloide hängen jene Phänomene zusammen, die man als Adsorptionserscheinungen bezeichnet, worunter man ganz allgemein Konzentrationsänderungen an der Grenzfläche versteht. In ihrer reinsten Form ist die Adsorption bedingt durch die Verminderung der Oberflächenspannung des Lösungsmittels seitens des gelösten Stoffes an der Grenzfläche zwischen Lösungsmittel und Adsorbens.

H. FREUNDLICH kam empirisch zu der Beziehung $\frac{\frac{x}{m}\,(\text{adsorbiert})}{c^{\frac{1}{n}}\,(\text{frei})} = K;\quad \frac{x}{m} = c';\quad \frac{c'}{c^{\frac{1}{n}}} = K,$ in welcher $\frac{1}{n}$ stets $\lessapprox 1$ ist und x das Gewicht in *mg* und c die Gewichtsmenge, welche in 1000 cm^3 Wasser nach Herstellung des Adsorptionsgleichgewichts noch vorhanden ist, bedeuten. Die Abb. 267 zeigt die Möglichkeiten der Verteilung eines Stoffs im Dispersionsmittel. Der ausgezogene Strich (——) ist die graphische Darstellung eines nicht umkehrbaren chemischen Vorgangs (chemische Bindung; z. B. $BaCO_3 + H_2SO_4$), die gebrochene Gerade (- - - -) die der Verteilung einer Substanz zwischen zwei Lösungsmitteln, die Strichpunktkurve (—·—·—) eine Adsorptionskurve.

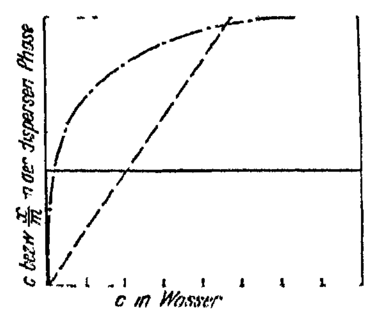


Abb. 267. Verteilung eines Stoffes im Dispersionsmittel.

Neben dieser mechanischen oder apolaren Adsorption (Adsorption von schwachen Elektrolyten oder Nichtelektrolyten und chemisch indifferente Stoffe als Adsorbenzien) ist auch noch die polare Adsorption zu beachten bei Adsorbenzien ausgeprägter chemischer Affinität (z. B. Austauschadsorptionen). Letztere nähert sich ihrem Charakter nach schon einer chemischen Reaktion; doch tritt nur ein Teil der Valenzen in Wirksamkeit, während mit dem Rest das Gefüge des Adsorbens aufrechterhalten wird (LANGMUIR).

Reversible und irreversible Kolloide. Je nach dem Verhalten beim Eintrocknen kann man unterscheiden zwischen reversiblen (resolublen) und irreversiblen (irresolublen) Kolloiden. Die ersteren hinterlassen einen Trockenrückstand, der sich im Medium wieder selbständig zerteilt; die letzteren erleiden beim Eintrocknen irreversible Zustandsänderungen und hinterlassen einen unlöslichen Rückstand. Die resolublen Kolloide lassen sich weiterhin noch einteilen in eine größere Anzahl Gruppen, von denen eine dadurch bemerkenswert ist, daß sie Lösungen gibt, die beim Erkalten zu Gallerten erstarren (Leim, Stärke, Agar-Agar u. s. w.). Die irreversiblen Kolloide ihrerseits unterscheiden sich sehr bedeutend voneinander in ihren Beständigkeitsbedingungen. Manche z. B. lassen sich kaum bis zu $^1/_{10}$% eindampfen, andere lassen sich durch Eindampfen recht weitgehend konzentrieren, ehe sie koagulieren. Zu ersteren (Typus kolloides Gold) gehören vor allem die reinen Metallkolloide, ferner die kolloiden Sulfide und eine Anzahl kolloider Salze. Sie zeichnen sich unter anderm durch sehr große Elektrolytempfindlichkeit aus. Zu den höher konzentrierbaren kolloiden Lösungen gehören unter anderem die meisten kolloiden Oxyde (Kieselsäure, Zinnsäure, Eisenoxyd; Typus kolloide Zinnsäure).

Zur weiteren Charakterisierung der beiden weit voneinander abstehenden Gruppen von Kolloiden, den irreversiblen, besonders Metallhydrosolen, auf der einen Seite, den Kolloiden von dem Typus der Gelatine auf der anderen Seite, werden die verschiedensten Merkmale herangezogen. Wo. OSTWALD nennt die erste Gruppe Suspensionskolloide, die zweite Emulsionskolloide; H. FREUNDLICH führte dafür die Bezeichnungen lyophobe und lyophile kolloide Lösungen ein; PERRIN spricht demgemäß von hydrophoben und hydrophilen Kolloiden.

Herstellung und Beschreibung der Kolloide. Die Verfahren zur Herstellung von Kolloiden lassen sich, einem Vorschlage THE SVEDBERGS zufolge, einteilen in Kondensations- und Dispersionsverfahren. An sich kolloide oder nicht kolloide Stoffe gibt es in der Natur nicht; denn es kann jeder beliebige Stoff in jeder beliebigen Zustandsform auftreten, sofern die physikalisch-chemischen Vorbedingungen dazu wirklich erfüllt sind (WEIMARN). Die Kondensation unter Bildung kolloider Lösungen kann man sich einfach dadurch zustande gekommen denken, daß Ionen ihre elektrische Ladung verlieren und die dadurch gebildeten elektrisch neutralen Atome oder Atomkomplexe sich zu größeren Gebilden vereinigen, welche dann als disperse Phase der kolloiden Lösung angesehen werden. Bei den Dispersionsverfahren geht man dagegen von den dichteren Formen der Materie aus und trachtet, eine feinere Zerteilung oder Lockerung des Molekülverbandes herbeizuführen.

Unter die Kondensationsmethoden fallen die Reduktionsverfahren, Oxydationsverfahren, Hydrolysierverfahren; zu den Dispersionsmethoden zählen die mechanisch-chemischen und die elektrischen Dispersionsverfahren.

Die bewußte praktische Herstellung insbesondere irresolubler Kolloide in großtechnischem Maßstabe ist ein in allen Fällen noch nicht zur vollen Zufriedenheit gelöstes Problem. Besonders große Schwierigkeiten sind immer dann vorhanden, wenn es sich darum handelt, großtechnisch Kolloide herzustellen aus Stoffen, die an sich sich nicht in kolloidem Zustande befinden und erst in diesen übergeführt werden müssen.

Nachstehend wird eine Reihe wissenschaftlich oder technisch wichtiger und interessanter Kolloide sowohl ihrer Herstellung als auch ihren Eigenschaften nach beschrieben, wobei der von R. ZSIGMONDY angegebenen Einteilung gefolgt wird.

1. Irreversible Kolloide.

A. Reine, schutzkolloidfreie Metallkolloide. Die Kolloide dieser Gruppe lassen sich nur wenig konzentrieren und koagulieren meist bei Konzentrationen unter 0,1%. In der Regel enthalten sie nicht mehr als einige Tausendstel % disperser Phase und sind trotzdem intensiv gefärbt. Das Färbevermögen des Goldes z. B. übertrifft das von Kaliumpermanganat. Entsprechend ihrem Koagulationsbestreben und ihrer geringen Konzentration sind Diffusionsvermögen, osmotischer Druck, Viscosität und Oberflächenspannung nur wenig ausgeprägt, so daß sie sich in bezug auf diese Eigenschaften vom reinen Dispersionsmittel kaum unterscheiden. Reine Metallkolloide werden meist hergestellt entweder durch elektrische Zerstäubung oder durch Reduktion sehr verdünnter Metallsalzlösungen mit energischen Reduktionsmitteln.

Kolloides Gold. Über Herstellung s. Goldverbindungen, Bd. VI, 52.

Kolloides Platin. Reines kolloides Platin wird auf chemischem Wege durch Reduktion mit Formaldehyd (LOTTERMOSER) oder mit Phenylhydrazin (GUTBIER) hergestellt, durch elektrische Zerstäubung im Lichtbogen nach BREDIG oder THE SVEDBERG. Es stellt eine braune, wenig getrübte Flüssigkeit dar, die bis 20 *mg* Platin auf 100 cm^3 Wasser enthält. Die darin vorhandenen Ultramikronen sind viel weniger lebhaft gefärbt als die Gold- oder Silberteilchen, meist unscheinbar grauweiß mit Nuancen nach gelb und blau. Das kolloide Platin vermag in hohem Maße

den Wasserstoffsuperoxydzerfall katalytisch zu beschleunigen (s. Katalyse, Bd. VI, 436). Diese Eigenschaft ist eingehend von BREDIG und seinen Schülern studiert worden und deshalb interessant, weil sich Blutkörperchen, Enzyme und Fermente dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber ganz analog verhalten.

Sehr interessant sind die Vergiftungserscheinungen bei Platinsolen. Wie man schon aus Untersuchungen von SCHONBEIN u. a. weiß, wird die Wirkung von Enzymen und Fermenten durch verschiedene Blutgifte herabgesetzt oder vollständig gelähmt. Als derartige Gifte kommen in Betracht Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd, Blausäure, Phosphor, Mercurichlorid u. a. m. BREDIG hat gefunden, daß eine derartige Giftwirkung auch bei Platinhydrosolen in höchst ausgesprochenem Maße eintritt. So vermag 1 Mol Schwefelwasserstoff in 10 Million. l Wasser noch eine deutlich verzögernde Wirkung auf die Metallkatalyse auszuüben. Noch viel energischer wirkt Blausäure, welche die Geschwindigkeit der Katalyse selbst bei Verdünnungen von 1 Mol Blausäure auf 20 Million. l Wasser auf die Hälfte herabsetzt. Bei manchen Giften, wie Kohlenoxyd und Blausäure, tritt nachträglich „Erholung" ein, indem die Giftwirkung allmählich sich vermindert. Bei anderen, wie bei Quecksilberchlorid, ist die Schädigung dauernd.

Kolloides Palladium. Das Hydrosol des Palladiums läßt sich, wie das des Platins, durch elektrische Zerstäubung oder durch Reduktion von Palladiumsalzen mit Wasserstoff, Hydrazinhydrat u. dgl. herstellen. Die Farbe des Hydrosols und der Ultramikronen ist ähnlich wie bei Platin. Kolloides Palladium nimmt nicht unbeträchtliche Mengen von Wasserstoff auf, indem es in kolloiden Palladiumwasserstoff übergeht, der als ausgezeichneter Wasserstoffüberträger in der organischen Chemie weitgehende Anwendung gefunden hat. Namentlich zur Reduktion von ungesättigten Verbindungen unter Aufhebung der Doppelbindung wird er mit besonderem Erfolge angewendet, allerdings in der Regel bei Gegenwart von Schutzkolloiden (PAAL).

Kolloides Silber. Schutzkolloidfreies, kolloides Silber kann durch elektrische Zerstäubung oder durch Reduktion hergestellt werden. Die Anwendung von Keimen begünstigt in hohem Maße die Herstellung feinerer Zerteilungen. Es ist bemerkenswert, daß sogar Goldkeime die Reduktion silberhaltiger Gemische auszulösen vermögen. Läßt man Keime fort, so tritt bei Anwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel die Reaktion nur an den Gefäßwänden ein, und man erhält, wie KOHLSCHÜTTER gezeigt hat, verschieden gefärbte Hydrosole, je nach der Art der Gefäßwandung: in Quarz- und gewöhnlichen Glasgefäßen tiefbraune, in Jenaer Glasgefäßen buntfarbige Hydrosole. Technische Bedeutung haben die geschützten Sole.

B. Kolloide Sulfide lassen sich viel weiter konzentrieren als die Repräsentanten der ersten Gruppe, bis 1% und noch weiter. Bei stärkerem Eindampfen entstehen dann pulverige oder gallertige Gele, die sich zuweilen mit Schwefelwasserstoff peptisieren lassen. In dieser Richtung kommt ihnen eine Mittelstellung zwischen den kolloiden Metallen und Oxyden zu. Zur Darstellung der Sulfidhydrosole leitet man entweder Schwefelwasserstoff in sehr verdünnte Lösungen der Schwermetallsalze, oder man peptisiert gallertige kolloide Sulfide oder Oxyde mit Schwefelwasserstoff.

Sol	Verfahren	Autor
Silbersulfid	*Ag*-Sol + *S* Sol	FREUNDLICH u. NATHANSON, *Kolloid-Ztschr.* 28, 26
Goldsulfid	$KAu(CN)_2$ + H_2S	E. A. SCHNEIDER, *B.* 24, 2241 [1891]; 25, 1164
Zinksulfid	$Zn(OH)_2$ + H_2S	WINSSINGER, *Bull. Soc. chim. France* [2] 49, 452
Quecksilber(2)-sulfid	$Hg(CN)_2$ + H_2S	A. LOTTERMOSER, *Journ. prakt. Chem.* [2] 75, 293
Zinnsulfid	$Sn(OH)_2$ + H_2S	E. A. SCHNEIDER, l. c.
Bleisulfid	$Pb(CH_3 . CO_2)_2$ + H_2S	WINSSINGER, l. c.
Arsensulfid	As_2O_3 + H_2S	H. SCHULZE, *Journ. prakt. Chem.* [2] 25, 431 [1882] KRUYT und V. D. SPEK, *Kolloid-Ztschr.* 25, 1 [1919] H. FREUNDLICH und A. NATHANSON, l. c., S. 258
Antimonsulfid		vgl. bei As_2S_3
Wismutsulfid		"
Wolframsulfid	Na_2WO_4 + Na_2WS_4	WINSSINGER, l. c.
Eisensulfid	$Fe(CH_3 . CO_2)_3$ + H_2S	"

C. Kolloide Oxyde. Die kolloiden Oxyde zeigen eine außerordentlich große Mannigfaltigkeit der Erscheinungen. Man findet hier alle Arten von ionendispersen bis zu relativ grob heterogenen, den Suspensionen nahestehenden Zerteilungen, reversible und irreversible, stabile und instabile, elektrolytempfindliche und sehr widerstandsfähige Hydrosole, positiv wie auch negativ geladene Teilchen. Die Eigenschaften dieser Kolloide sind in hohem Maße abhängig von der Natur der zerteilten Substanz, unvergleichlich mehr als bei den kolloiden Metallen, Sulfiden und Salzen. Über diese mehr sprungweise Veränderung der Eigenschaften von Substanz zu Substanz lagert sich eine Abhängigkeit von der Konzentration des Kolloids, seiner Vorgeschichte, von seinem Gehalt an Peptisationsmittel, die eine kontinuierliche Änderung der Eigenschaften eines bestimmten Kolloids innerhalb gewisser, häufig sehr weiter Grenzen gestattet.

Zu den resolublen Kolloiden gehören die GRAHAMsche kolloide Wolframsäure und Molybdänsäure, ferner das Molybdänblau u. a., zu den irresolublen die Mehrzahl der Oxyde der Schwermetalle, ferner die kolloide Kieselsäure, Tonerde und die Oxyde der seltenen Erden. Bei ihnen trifft man häufig 2 Modifikationen an, die als kolloide Oxyde und Metaoxyde voneinander unterschieden werden. Bei der Zinnsäure (und wahrscheinlich auch bei der Mehrzahl der anderen) erweist sich dieser Unterschied nach den Untersuchungen von W. MECKLENBURG als zurückführbar auf unterschiedliche Größe ihrer Primärteilchen. Als Primärteilchen hat man mit Materie massiv erfüllte Ultramikronen zu verstehen. Durch ihren flockenartigen Zusammentritt entstehen die Sekundärteilchen.

Kolloide Kieselsäure. Das Hydrosol der Kieselsäure wird nach GRAHAM gewonnen durch Mischen von Salzsäure und Wasserglas und darauffolgende Dialyse; die Kieselsäure ist zunächst krystalloid gelöst und wandert in dieser Form durch die Pergamentmembran, verwandelt sich aber rasch in kolloide Kieselsäure, die im Dialysator als Hydrosol zurückbleibt. Sie läßt sich zuweilen bis 10% und darüber einkochen, ist aber in konzentrierterer Form außerordentlich unbeständig und geht spontan oder unter dem Einfluß von Fremdkörpern in eine Gallerte über, welche sich in Wasser nicht mehr auflöst (Kieselsäuregel, Silicagel). Diese Gallerte erleidet beim Eintrocknen weitere irreversible Zustandsänderungen, indem sie bis auf ein kleines Volum einschrumpft; dann wird sie volumkonstant (Umschlagspunkt VAN BEMMELENS). Eine solche glasartige Kieselsäure enthält immer noch 20—30% Wasser, das bei weiterem Verdampfen ohne Schrumpfung abgegeben wird, während das Gel sich vorübergehend trübt, selbst kreideweiß, zum Schluß aber wieder klar wird (Umschlagsgebiet). Nach WO. PAULI-VALKÓ liegt im elektrodialytisch gereinigten Sol ein isomolekulares Kolloid vor, dessen ionogenes Molekül und der Neutralteil die gleiche Bruttozusammensetzung haben; sie schreiben ihm die schematische Konstitutionsformel $[x(SiO_2 + n\,H_2O) \cdot y\,HSiO_3^-] + y\,H^+$ zu. Dieses von W. PATRICK und der SILICAGEL CORP. zuerst im großen hergestellte, technisch heute außerordentlich wichtige Gel (s. Silicagel unter Siliciumverbindungen) findet als Adsorptionsmittel im Wettbewerb mit der aktiven Kohle mannigfaltigste Anwendung. In der Tabelle auf S. 722 finden sich einige der technisch wichtigen Herstellungsverfahren kurz angeführt.

Kolloide Zinnsäure. Das Hydrosol läßt sich leicht herstellen durch Peptisation des aus Zinntetrachlorid durch Hydrolyse gewonnenen Gels mit Alkali. Verwendet man Ammoniak zur Peptisation, so kann man den Überschuß wegkochen und erhält so sehr reine, homogene kolloide Zinnsäure. Eine kleine Menge des Ammoniaks bleibt bei der Zinnsäure zurück; entfernt man es vollständig, so koaguliert das Hydrosol. Es gibt kolloide Zinnsäuren, die in ihren Reaktionen der a-Zinnsäure nahestehen, und solche, die in ihren Reaktionen mit der b-Zinnsäure übereinstimmen. Nach W. MECKLENBURG sind die Unterschiede zwischen a- und b-Zinnsäure auf verschiedene Größe der Primärteilchen zurückzuführen. Primärteilchen vereinigen sich durch Aggregation zu wasserhaltigen Sekundärteilchen, deren Entstehung zu Trübungserscheinungen Veranlassung gibt. Bei der Peptisation der Gallerte mit wechselnden Mengen Alkali erhält man gleichfalls Zerteilungen mit verschiedener Teilchengröße; die feinsten passieren ungehindert das Ultrafilter, während die gröberen von diesem zurückgehalten werden. Es handelt sich hier um Sekundärteilchen verschiedener Größe. Die Elektrolyt-

Verfahren zur Herstellung von Kieselsauregel[1].

D. R. P. 251 098	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	Elektrodialyse von Alkalisilicaten (vgl. *D. R. P.* 274 039, 283 886)[2]
F. P. 612 486	K. WOLF u. M. PRAETORIUS	Elektrodialyse von Wasserglas im 4-Zellen-Apparat
D. R. P. 279 075	R. MARCUS	Fällung von Wasserglaslosungen mit Aldehyden oder Phenolen
„ „ „ 348 769	I. MICHAEL & CO.	Gelreinigung mittels Erdalkalisalze
„ „ „ 374 209	„	Mahlung gallertiger SiO_2 in der Kugelmuhle
„ „ 428 041	*I. G.*	„ „ „ „ „ „
„ „ „ 427 998	W. J. MÜLLER u. H. CARSTENS	Druckbehandlung der Gallerte (*E. P.* 205 081; 255 861; *F. P.* 572 059)
„ „ „ 402 519	F. HERRMANN	Gelvorentwässerung auf 90% H_2O, dann erst Formung[3]
„ „ „ 402 508	„	
„ „ „ 432 418	K. WOLF u. M. PRAETORIUS	SiO_2-Sol als Dispersionsmittel für SiO_2-Gel
F. P. 507 008	W. A. PATRICK	Umsetzung stöchiometrischer Mengen *HCl* und Wasserglas (vgl. ferner *A. P.* 1 297 724, 1 335 348; *E. P.* 136 543, 137 281, 159 508, 212 065 u. a.)
O. P. 100 191	„	Gelbildung bei bestimmtem p_H
„ „ 102 961	ELEKTRO-OSMOSE A.-G.	Konzentrationsbedingungen
E. P. 221 487	*I. G.*	Hydrolyse v. $SiCl_4$ (vgl. auch *E. P.* 219 352; *A. P.* 1 539 342; *F. P.* 576 822)

[1] Vgl. O. KAUSCH, Das Kieselsäuregel und die Bleicherden. Berlin 1927.
[2] S. auch N. COLLINS, *A. P.* 1 562 946.
[3] Vgl. unter anderen *E. P.* 243 123, *A. P.* 1 504 549, 1 506 118 von F. X. GOVERS.

fällung erfolgt nicht nach der Wertigkeitsregel. Alle Elektrolyte, deren Kationen unlösliche Stannate bilden, fällen in äquivalenten Mengen. Die Erklärung dieser und zahlreicher anderer Eigenschaften der kolloiden Zinnsäure ergibt sich ungezwungen aus der Annahme, daß die Zinnsäureamikronen ihre elektrische Ladung adsorbierten Stannat-Ionen verdanken.

Kolloides Eisenoxyd wird nach GRAHAM durch Auflösung von Eisenoxydhydrat in Eisenchloridlösungen und Dialyse erhalten. Man kann auch nach PÉAN DE ST. GILLES zu einem Hydrosol des Eisenoxyds gelangen durch anhaltendes Kochen einer Lösung von Ferriacetat, das bei Siedehitze Hydrolyse erfährt; allmählich verflüchtigt sich die Essigsäure, und man erhält ein stark getrübtes Hydrosol, das sich nicht nur ultramikroskopisch, sondern auch durch seine Reaktionen von dem GRAHAMschen unterscheidet. Die Hydrosole besitzen meßbaren osmotischen Druck und Leitfähigkeit. Die von BUNSEN entdeckte Eigentümlichkeit des Eisenoxydgels, bei Arsenvergiftungen als Gegengift zu wirken, beruht nach W. BILTZ auf Adsorption der arsenigen Säure. H. FREUNDLICH und H. P. ZEH (*Ztschr. physikal. Chem.* **114**, 65 [1925]) oxydieren Eisencarbonyl mit H_2O_2; weitere Verfahren geben an H. TIMPE (*D. R. P.* 351 384), STADNIKOFF (*D. R. P.* 362 739, 381 866), SCHWEICKERT (*D. R. P.* 173 773) u. a. Nach PAULI ist das Eisenhydroxydsol mit *Cl* als Gegenion der Typus für ein heterogenes Kolloid; er schreibt ihm die Formel $[x(Fe(OH)_3 + n H_2O) \cdot y FeO^+] + y Cl$ zu.

Andere positiv geladene Oxyde können wie das kolloide Eisenoxyd durch Dialyse der Salze mehrwertiger Kationen hergestellt werden. Hydrosole des Aluminiumoxyds verhalten sich ähnlich wie die des Eisenoxyds, während bei Zirkonoxyd, Thoriumoxyd, Titansäure u. s. w. sich Eigentümlichkeiten zeigen, die von der Natur der zerteilten Körper und auch von der Darstellungsweise abhängig sind.

D. Anorganische kolloide Salze. Diese verhalten sich ähnlich wie die Repräsentanten der vorher beschriebenen Gruppen; Hydrosole von Brom- und Jodsilber z. B. ähnlich wie Gruppe *A*; Ferrocyankupfer schließt sich in seinem Verhalten mehr den kolloiden Sulfiden und Oxyden an. Halogensilber hat Bedeutung in der Photographie, ebenso die anderen Photohaloide (vgl. z. B. LÜPPO-CRAMER, Kolloidchemie und Photographie, Dresden 1921).

2. *Reversible Kolloide.*

A. Anorganische Kolloide. Zu den anorganischen, reversiblen Kolloiden gehören unter anderem der kolloide Schwefel, Wolfram- und Molybdänsäure, Molybdänblau, ferner eine Anzahl von durch Peptisation von Oxydgelen erhaltenen Kolloiden, die in ihrer chemischen Zusammensetzung und in ihren Reaktionen zwischen Oxydhydrosolen und den Lösungen basischer Salze stehen. Manche Vertreter dieser Gruppe stehen bereits den Krystalloidlösungen sehr nahe, so die kolloide Wolframsäure und das Molybdänblau. *S*-Sole werden gewonnen nach RAFFO (*Kolloid-Ztschr.* **2**, 358 [1908]) und THE SVEDBERG (ebenda **4**, 49 [1909]) durch Zersetzen von $Na_2S_2O_3$ mit H_2SO_4; Molybdänsäure nach GRAHAM durch Hinzufügen von *HCl* zu Natriummolybdat. Auf gleichem Wege erhält man kolloide Wolframsäure (LOTTERMOSER); ferner entsteht sie durch Erhitzen des sauren Ammonwolframats im Vakuum (*D. R. P.* 194468, 201462).

B. Organische Kolloide. Organische Salze. Viele Salze mit organischen Kationen oder Anionen sind befähigt, in Wasser gelöst, kolloide Eigenschaften anzunehmen, während sie in anderen Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, normale Krystalloidlösungen geben. Hierher gehören die Seifen, hochmolekulare Farbstoffe, wie Kongorot, Benzopurpurin u. a. m. Häufig findet sich der Fall, daß die betreffenden Stoffe in verdünnter, wässeriger Lösung Elektrolytlösungen darstellen, während sie bei höheren Konzentrationen durchaus kolloid sind. Derartiges findet sich z. B. bei den Seifenlösungen. Natriumstearat, -oleat und -palmitat bewirken z. B. in *konz.* Lösungen nach KRAFFT eine kaum meßbare Siedepunkterhöhung. Die Lösungen geben beim Erkalten Gallerten und lassen sich sehr leicht aussalzen. Das Gelatinieren derartiger Lösungen beruht auf Bildung ultramikroskopischer Fäden. Bei den Seifen ist bemerkenswert ihre Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers zu erniedrigen, und die damit in Zusammenhang stehende Waschwirkung.

Bei manchen Farbstoffen ist besonders interessant, daß ihre nicht zu *konz.* Lösungen, nach Leitfähigkeitsmessungen und Molekulargewichtsbestimmungen als Elektrolyte gelöst, zum größten Teil in normale Moleküle und Ionen zerfallen sind, daß sie aber trotzdem ein Ultrafilter nicht passieren, so daß man durch die Ultrafiltration die Lösungen konzentrieren kann. Die Kollodiummembranen verhalten sich demnach gegenüber derartigen Lösungen wie Molekülsiebe. Das kann man z. B. am Benzopurpurin beobachten. Heiß bereitete, gesättigte Benzopurpurinlösungen scheiden beim Erkalten zahlreiche Submikronen aus; nach längerem Stehen bilden sich zuweilen Fäden und Spiralen, die in einer Richtung mikroskopisch, in den beiden anderen Richtungen ultramikroskopisch sind.

Kolloide vom Gelatinetypus zeichnen sich dadurch aus, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur zwar mehr oder weniger im Wasser quellen, aber erst bei höherer Temperatur eine kolloide Lösung geben. Hierher gehören unter anderem Leim, Gelatine, Stärke (lösliche Stärke nach LINTNER), Agar-Agar. Beim Erkalten gelatinieren ihre Lösungen, wenn sie nicht zu verdünnt sind, und die entstandene Gallerte besteht aus ultramikroskopischen, zuweilen auch amikroskopischen, flockenartig zusammenhängenden Teilchen (W. BACHMANN). Daß Gallerten eine innere Struktur haben, ergibt sich weiter daraus, daß manche durch mechanische Eingriffe — Rühren, Schütteln — vorübergehend verflüssigt werden können (Thixotropie; FREUNDLICH, SZEGVARI).

Kolloide vom Gummitypus. Hierher gehören zahlreiche Kolloide, die bei gewöhnlicher Temperatur im Wasser quellen und sich hierauf selbständig zu einer kolloiden Lösung zerteilen. Beim Eintrocknen werden diese Lösungen allmählich zähflüssig und hinterlassen einen glasartigen, nicht porösen Trockenrückstand von nicht unbeträchtlicher Festigkeit.

Einige von diesen Kolloiden finden als Klebstoffe allgemeine Verwendung; in diese Gruppe gehören Gummi arabicum, Dextrine, Albumine, Ovomucoid u. a. Die meist amikroskopischen

Teilchen ihrer Lösung wandern im elektrischen Felde in der Regel zur Anode; sie können aber auch entladen werden, ohne daß die Beständigkeit der Hydrosole darunter leidet. Sie sind gegen Elektrolyte sehr unempfindlich und werden durch Neutralsalzlösungen der Alkalimetalle erst gefällt, wenn man die letzteren in hohen Konzentrationen anwendet; die Fällung ist in der Regel reversibel, indem der Niederschlag nach Entfernung des Salzes sich wieder in Wasser löst.

Albumin hat mit den übrigen Eiweißarten (s. d. Bd. IV, 360) die Eigentümlichkeit gemein, daß es beim Kochen seiner Lösungen Veränderungen erleidet (Bildung von β-Eiweiß, dessen Teilchen viel größer sind als die des ursprünglichen Albumins und im Ultramikroskop sichtbar gemacht werden können). Elektrolyte, z. B. Essigsäure und Kochsalz, bewirken Koagulation des gebildeten β-Eiweißes (Kochprobe auf Eiweiß). *Konz.* Eiweißlösungen gerinnen auch ohne Elektrolytzusatz zu einer halbfesten Masse (Hartkochen der Hühnereier).

Andere Proteinstoffe haben ihre Besonderheiten, die zur Erkennung und Trennung der betreffenden Substanzen in der physiologischen Chemie herangezogen werden. Globuline und Caseine haben die Eigenschaft, sich nicht in Wasser, wohl aber in verdünnten Elektrolytlösungen aufzulösen. Bei Globulin z. B. genügt Kochsalz, um es in gelösten Zustand zu überführen, ein Verhalten, das an die Bildung von Komplexsalzen erinnert. Casein ist wegen seiner sauren Eigenschaften von verdünnten Alkalien leichter in Lösung zu bringen als durch Säuren. Protamine haben im Gegensatz zu ihm mehr basische Eigenschaften.

Einige Proteine (Eiweißkörper) haben trotz ihres kolloiden Charakters die auch bei anorganischen Kolloiden vorhandene Fähigkeit, gute Krystalle auszubilden. Ein typisches Beispiel dafür ist das Hämoglobin. Nach HÜFNER und GANSSER liegt das Molekulargewicht des Rinderhämoglobins nahe bei 16 500. HÜFNER hat es nach mehreren unabhängigen Methoden bestimmt. Die Krystalle dieser hochmolekularen Substanz lösen sich in Wasser zu einer blutroten Flüssigkeit, deren Moleküle so groß sind, daß sie Pergamentmembranen bei der Dialyse nicht zu durchdringen vermögen und von Ultrafiltern zurückgehalten werden. Die Hämoglobinlösung gehört daher, trotzdem sie als echte Lösung den gelösten Stoff bis in Moleküle zerteilt enthält, zu den kolloiden Lösungen.

C. Komplexe Kolloide. (Vgl. die Zusammenstellung der technisch wichtigsten Schutzkolloide auf S. 714. Medizinisch wichtig sind die *Au*-, *Ag*-, *Hg*-, *Bi*-Präparate.) Eine große Zahl von Kolloiden, z. B. die mit Schutzkolloiden hergestellten kolloiden Metalle, enthalten 2 oder mehrere Kolloide. Die Industrie hat sich der Herstellung derartiger Kolloide bemächtigt; sie finden insbesondere in der Medizin Anwendung. LEAS kolloides Silber verdankt seine Löslichkeit einem bei der Herstellung gebildeten Schutzkolloid, ebenso zahlreiche Metallkolloide von PAAL. Schutzkolloiden, welche bei der Darstellung absichtlich zugesetzt worden sind, desgleichen die Handelsprodukte: kolloider Schwefel, kolloides Selen, Tellur, Platin, Palladium, Arsen, Quecksilber. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß auch viele in der Natur vorkommende Kolloide komplex sind, nur daß uns die Mittel fehlen, sie in ihre Bestandteile zu zerlegen.

Kolloide Metalle nach PAAL. Als Beispiel für die Herstellung kolloider Metalle nach PAAL möge das kolloide Platin angeführt werden.

1 *g* lysalbinsaures Natrium wird in der 30fachen Menge Wasser gelöst und etwas mehr Natron zugefügt, als zur Bindung allen Chlors der Platinchlorwasserstoffsäure erforderlich ist. Von letzterer werden 2 *g* in Wasser gelöst und obiger Mischung zugefügt. Die so erhaltene rotbraune Flüssigkeit wird mit Hydrazinhydrat versetzt. Unter Aufschäumen entweicht Stickstoff; nach 5stündigem Stehen dialysiert man die Lösung und dampft sie vorsichtig auf dem Wasserbade, ev. im Vakuum ein. Man erhält so eine schwarze, spröde, glänzende Masse, die in Wasser leicht löslich ist.

Das kolloide Palladium wird ähnlich wie das kolloide Platin hergestellt; es bildet eine braunschwarze Lösung mit großenteils amikroskopischen Teilchen, die so fein sein können, daß sie sogar Kollodiummembranen passieren.

Kolloider Palladiumwasserstoff wird hergestellt durch Einleiten von Wasserstoff in eine Lösung von kolloidem Palladium. Er besitzt hohes Reduktionsvermögen und die besondere Eigentümlichkeit, Wasserstoff zu aktivieren, so daß man mit Palladiumwasserstoff als Katalysator gasförmigen Wasserstoff auf die verschiedensten organischen Verbindungen übertragen kann. Nitrobenzol läßt sich z. B. in Anilin verwandeln. Besondere Bedeutung hat aber dieses Verfahren erlangt zur Auflösung von Doppelbindungen. Fumar- und Maleinsäure sowie Zimtsäure z. B. werden in Bernsteinsäure bzw. Hydrozimtsäure quantitativ verwandelt, wie PAAL gezeigt hat.

Man bringt die zu reduzierenden Substanzen, in Wasser oder Alkohol gelöst, in einen Schüttelapparat, der mit einer Gasbürette verbunden ist, an welcher der absorbierte Wasserstoff abgelesen werden kann. Nach beendeter Reduktion hat man nur den Wasserstoffverbrauch festzustellen, um zu wissen, ob die betreffende Substanz 1 oder 2 Doppelbindungen im Molekül enthält. In größerem Umfange ist dieses Verfahren insbesondere von WALLACH und seinen Schülern zur Reduktion von Terpenverbindungen mit ausgezeichnetem Erfolge angewendet worden. Auch ungesättigte Fettsäuren lassen sich, wie PAAL gezeigt hat, leicht zu gesättigten reduzieren; sogar ihre Glycerinester, die Öle, wie Olivenöl, Lebertran u. dgl., in Wasser emulgiert, werden durch Palladiumwasserstoff in Talge verwandelt (s. Fette, gehärtete, Bd. V, 160).

Kolloides Kupfer. Das kolloide Kupfer hat für die Theorie des Kupferrubinglases Bedeutung gewonnen. Einige Forscher führten die tiefrote Farbe des Kupferrubinglases auf gelöstes Kupfer-

oxydul zurück, andere auf metallisches Kupfer. Die Frage kann als entschieden gelten, seitdem es PAAL gelungen ist, ein rubinrotes Kupferhydrosol herzustellen. Man bereitet zunächst eine Lösung von kolloidem Kupferoxyd, indem man eine Mischung von protalbinsaurem Natrium mit Kupfervitriol und Alkali versetzt. Diese Lösung kann durch Dialyse gereinigt werden. Reduziert man hierauf mit Hydrazinhydrat, so entsteht zunächst eine gelbe, milchartig getrübte Flüssigkeit, in der das Kupfer bis zu Oxydul reduziert ist. Die weitere Reduktion bewirkt die Entstehung von tiefrot gefärbtem, vollkommen klarem, im auffallenden Licht schwarzem, kolloidem Kupfer. Das Absorptionsspektrum des kolloiden Kupfers stimmt mit demjenigen des Rubinglases überein, so daß an der Identität der färbenden Bestandteile kaum gezweifelt werden kann.

Kolloides Wolfram. Von den reversiblen Metallkolloiden verdient noch Erwähnung das kolloide Wolfram. Es kann nach KUŽELs Verfahren hergestellt werden aus feinem Wolframpulver durch abwechselnde Behandlung mit Säuren und Laugen. Durch diese Behandlung wird das Metall so weit zerteilt, daß es schließlich in den kolloiden Zustand übergeht. Allerdings sind die auf diese Weise bereiteten Metallkolloide keineswegs so fein wie das auf chemischem Wege dargestellte kolloide Gold oder Silber. Nichtsdestoweniger sind sie fein genug, um nach ihrer Fällung mit Ammoniumnitrat plastische Eigenschaften anzunehmen. Die plastischen Eigenschaften wie auch die Reversibilität des kolloiden Wolframs werden begünstigt durch das Vorhandensein von kolloiden Wolframoxyden, die die Oberfläche der Metallteilchen umgeben.

3. Organosole und Organogele.

Die bisher behandelten Kolloide sind Hydrosole und Hydrogele oder deren Trockenrückstände; es gibt aber eine Reihe von Kolloiden, die sich nur in organischen Lösungsmitteln auflösen, und darunter eine Anzahl, die in der Industrie große Bedeutung besitzen. Es genügt die Erwähnung einzelner Repräsentanten.

Harze, die in Alkohol und Äther löslich sind und in der Lackindustrie Anwendung finden, Resinate der Schwermetallsalze, in ätherischen Ölen gelöst, als Lüsterfarben verwendet (s. d. sowie Farben, keramische, Bd. **IV**, 815), Kautschuk und Guttapercha (s. Bd. **VI**, 491), Kollodium und Celluloid (s. Bd. **III**, 120) u. a. m. Ihre Lösungen sind Organosole. Nach LOTTERMOSER kann man die erwähnten Kolloide auch als feste Organosole bezeichnen.

4. Großtechnische Herstellung von Kolloidsystemen.

Eine gewisse technische Bedeutung hat schließlich noch die Herstellung von Kolloiden mittels sog. Kolloidmühlen, meist sehr rasch unter großem Energieaufwand laufende Mühlen verschiedener Prinzipien.

Die zuerst von H. PLAUSON und B. BLOCK gebaute Kolloidmühle (*E. P.* 155 836) war eine Art Dismenbratormühle mit exzentrisch angeordneten Schlägern. Diese Schläger, die etwa 12 000 Umdrehungen in der Minute machen, bearbeiten das Dispersionsgut im Dispersionsmittel (H. PLAUSON, *Ztschr. angew. Chem.* **34**, 469 [1921]; B. BLOCK, *Chem. Apparatur* **1922**, 29; **1927**, 145). Abb. 268 zeigt eine schematische Darstellung der Kolloidmühle von PLAUSON-BLOCK. Wie eingehende Versuche von O. AUSPITZER (*Ztschr. angew. Chem.* **40**, 1337 [1927]) zeigten, wirkt die PLAUSONsche Kolloidmühle auf das Mahlgut nicht zerschlagend, sondern abschleifend; auch der innere Mantel der Mühle wird durch das Mahlgut stark abgeschliffen, und ein erheblicher Teil der Kraft wird durch die Reibung zwischen dem umherlaufenden Gut und den Gefäßwänden aufgezehrt. O. AUSPITZER und die ODERBERGER CHEMISCHEN WERKE versuchen durch Behebung dieser Reibung an Kraft zu sparen und leiten zu diesem Zwecke das Gut in einen Flüssigkeitsstrom mit mäßiger Geschwindigkeit nur durch den unteren mit Schlagstiften versehenen Teil eines eine Schlagstiftscheibe enthaltenden Gehäuses der Mühle, so daß das Gut in dem Gehäuse nicht mit herumgeschleudert werden kann. Nach seinem Austritt aus der Mühle wird es durch eine Pumpe mit mäßiger Geschwindigkeit außerhalb der Mühle wieder zur Schlagstelle zurückgeleitet, bis die Zerkleinerung genügend weit fortgeschritten ist (*D. R. P.* 432 025).

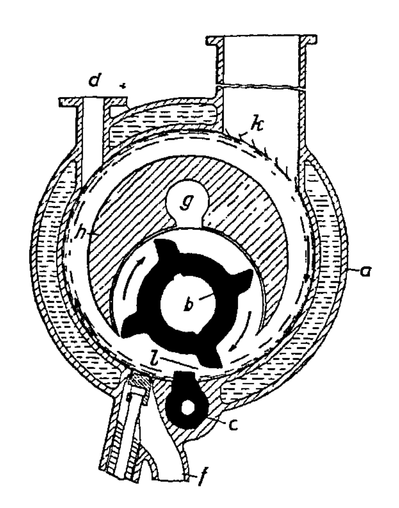


Abb. 268. Kolloidmühle von PLAUSON-BLOCK.

a Gehäuse; *b* Schlagkreuz; *c* Gegenhalter; *d* Flüssigkeitsaustritt; *f* Ablaßventil; *g* Raum für 2 Gegenhalter; *h* sichelförmige Einlage; *k* schaufelförmige Einbauten zur Zerstörung des Schaums; *l* Punkt, wo die Schlagwirkung stattfindet.

In Abb. 269 ist die Oderberger Mühle schematisch wiedergegeben, in Abb. 270 in der Ansicht. Die Mühle wird von der Firma EMIL PASSBURG und BERTHOLD BLOCK G. M. B. H., Charlottenburg, hergestellt. In ihr werden bearbeitet: Farben, Gerbstoffe, Ruß, Graphit, Schwefel, Blei- und Kupferarseniat, Bleiglätte, Kaolin u. s. w.

Die sog. Summamühle von OSTERMANN und der SUDENBURGER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESSEREI (*D. R. P.* 421 318, *Ö. P.* 102 933) ist gekennzeichnet durch einen mit geraden oder schraubenförmigen Nuten versehenen schnell umlaufenden konischen Reibkörper und ein mit entsprechenden Nuten versehenes Gehäuse mit horizontal angeordnetem Zu- und Ablauf der Flüssigkeit durch

schraubenförmige Zubringer und Abführer, welche auf der Achse des Reibkorpers sitzen. Es handelt sich also um eine Art Emulgiermaschine. Erwähnt sei weiter die Kolloidmühle der MASCHINENBAUANSTALT HUMBOLDT (*D. R. P.* 413 143) in Köln, die auf dem Zentrifugalprinzip beruht. Die Wirbelkolloidmuhlen der HAMETAG, Berlin, Köpenick, sind keine Kolloidmuhlen mehr im eigentlichen Sinne des Wortes.

Im Gegensatz zu diesen rasch laufenden Mühlen arbeiten K. BERGL und J. REITSTÖTTER (*Ö. P.* 109 852) mit langsam laufenden Kugelmühlen. Kolloide Dispergierung ist demnach erreichbar sowohl oberhalb der ‚oberen' als auch unterhalb der ‚unteren' „kritischen Drehzahl" (HEBLER), während bei mittleren Umlaufgeschwindigkeiten kolloide Zerteilung durch noch so lange ausgedehntes Mahlen nicht zu erreichen ist.

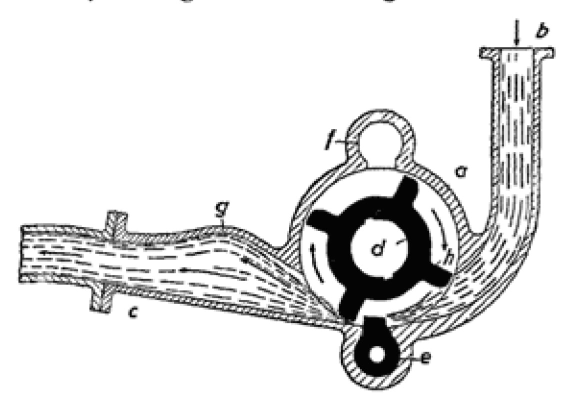


Abb. 269. Oderberger Kolloidmühle, Schnitt.
a Gehäuse; *b* Eintritt des Farbstoffes und der Flüssigkeit; *c* Austritt; *d* Schlagkreuz; *e* Gegenhalter; *f* Platz für 2 Gegenhalter; *g* Ausbuchtung zwecks Widerstandsverminderung.

Erwähnt sei ferner noch die in Amerika verbreitete Premier-Kolloidmühle, die in Abb. 271 dargestellt ist. Sie stellt eine Art Reibmühle dar, bei der mittels Mikrometerschraube der Abstand zwischen Sitz und Rotor von 0,025 *mm* aufwärts geregelt werden kann (GRIFFITHS, *Chem. Apparatur* **1924**, 175; F. MAYER, Chem. Fabrik **1928**, 31). Die Mühle dient sowohl zur Feinzerkleinerung von in Flüssigkeiten suspendierten festen Körpern, als auch zur Herstellung von Emulsionen.

In Amerika scheint schließlich die Scheibenkolloidmühle nach CHINA (*Chem. metallurg. Engin.* **30**, 675 [1924]) Bedeutung erlangt zu haben.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß die Hoffnungen, die man auf die Kolloidmühle gesetzt, sich nicht restlos erfüllt haben. Eine Zerkleinerung von Kautschuk, Cellulose z. B. ist darin nicht durchführbar, und als Dispersionsmittel kommt im allgemeinen Wasser in Frage, bei Leinöl z. B. ist die Wirkung sehr gering.

Bedeutung der Kolloide. Diese kann am besten ermessen werden, wenn man berücksichtigt, daß die Hauptbestandteile aller Lebewesen, Pflanzen sowohl wie Tiere, aus Kolloiden bestehen, so die Zellen und ihr Inhalt, das Blut und die Pflanzensäfte aus Hydrogelen und Hydrosolen. Die große Veränderlichkeit des Kolloidzustandes, seine Anpassungsfähigkeit, die leichte Überführbarkeit aus dem Sol- in den Gelzustand und umgekehrt machen gerade die Kolloide besonders geeignet zu Trägern des organischen Lebens. Hier sind es wieder einige Repräsentanten, die sich in dieser Anpassungsfähigkeit und Veränderlichkeit nicht nur in physikalischen Zustandsänderungen, sondern auch durch chemische Wandelbarkeit auszeichnen; so kommt es, daß insbesondere die Eiweißkörper sich in hervorragender Weise am Aufbau des lebenden Organismus beteiligen, während andere, stabilere, wie Calciumphosphate, Cellulose, Keratinsubstanzen u. dgl., als Gerüstwerk Verwendung finden.

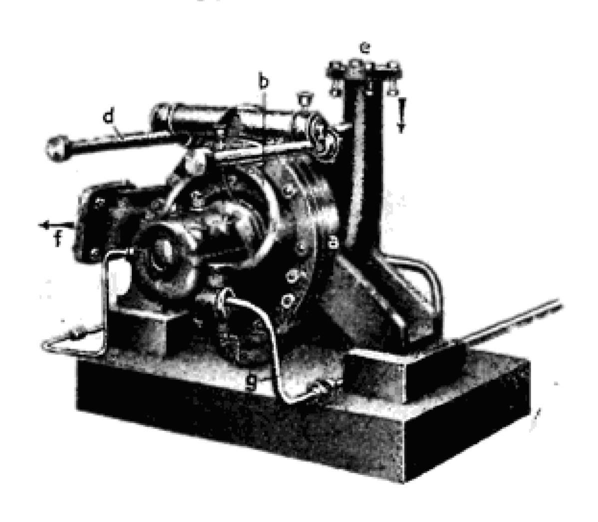


Abb. 270. Ansicht einer Oderberger Kolloidmuhle der E. PASSBURG und B. BLOCK, G. M. B. H., Berlin-Charlottenburg, mit Dampfturbinenantrieb. 14 000 Umdrehungen pro 1'.
a Gehäuse; *b* Deckel; *c* Gleitlager; *d* Halme zum Abziehen von *b*; *e* Einlaufstutzen; *f* Auslautstutzen; *g* Schmierölleitung.

Das eingehende Studium der für die Lebewesen wichtigen Kolloide ist in erster Linie Gegenstand der physiologischen Chemie, dann auch der technischen

Chemie und Agrikulturchemie, soweit sie für diese in Betracht kommen. Während die Experimentalchemie, soweit es möglich ist, die Reindarstellung, Erforschung der Konstitution und die Synthese der organischen Kolloide anstrebt, befaßt sich eine jüngere Wissenschaft, die Kolloidchemie, mit der Feststellung der gemeinsamen Merkmale aller Kolloide, mit ihrer Einteilung nach physikalischen und chemischen Gesichtspunkten, mit der Erforschung der in Solen und Gelen obwaltenden räumlichen Verhältnisse, ihren physikalischen Eigenschaften, ihren Reaktionen, den Beziehungen der Ultramikronen zu dem umgebenden Medium, zu Licht und Elektrizität, den mannigfaltigen Zustandsänderungen der kolloiden Systeme und deren Erklärung sowie mit der Auffindung neuer Methoden, die diesen Zwecken dienlich sind.

Für die Agrikulturchemie ist die Absorptionsfähigkeit der im Boden enthaltenen Kolloide (Humus, Ton und zeolithaltige Substanzen), die durch Absorption und Basenaustausch die löslichen Kunstdünger (Phosphorsäure, Kali und Ammoniak) festhalten und so verhindern, daß diese durch Regenwasser weggespült werden, von großer Bedeutung. Die betreffenden Kolloide halten also die Nährsalze oder ihre wesentlichen Bestandteile im Boden zurück und machen sie auf diese Weise der Pflanze nutzbar.

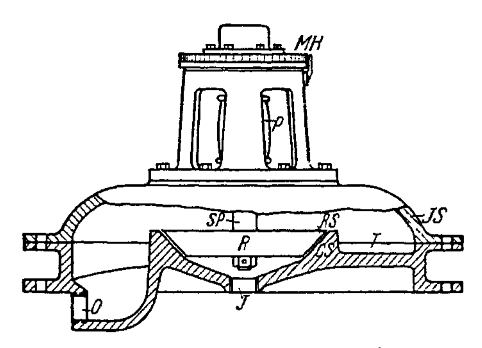


Abb. 271. Schnitt durch eine Premiermühle. *R* Rotor; *SP* Welle; *P* Riemenscheibe; *RS* Mahlfläche von *R*; *CS* Mahlfläche des Sitzes; *MH* Mikrometerkopf zum Regeln des Abstandes zwischen *RS* und *CS*; *J* Eintritt; *O* Austritt der Flüssigkeit; *JS* Gehäuse.

Kolloide Systeme sind gleich wichtig für die Natur und Technik. So spielen sie eine hervorragende Rolle in der Industrie des Kautschuks, der Isoliermaterialien, der Asphalte und Teere, als Farbenbindemittel und Anstrichmittel, in der Industrie der Seifen und der Schmiermittel, bei der Herstellung von Butter und Margarine, bei der Papierfabrikation, Textilindustrie, in der Keramik und Zementindustrie, bei der Herstellung von Kunstseide und Filmen; gleich wichtig ist ihre Rolle in der Glasfabrikation und Metallurgie. Kolloidindustrien par excellence sind dann ferner die Erzflotation (Bd. I, 762), die Herstellung von Leim, Gelatine und sonstigen Klebemitteln, die Herstellung photographischer Emulsionen, die Emulsionszerstörung in der Erdölindustrie, die Gerberei, die Herstellung plastischer Massen, die von Absorptionsmitteln (aktive Kohle, Kieselsäuregel) u. a. m.

Neuere Literatur: P. BARRY, Les Colloides métalliques. Paris 1920. – Derselbe, Les Colloides, leurs gelées et leurs solutions. Paris 1921. – W. BANCROFT, Applieed colloid chemistry. New York 1921. – LÜPPO-CRAMER, Kolloidchemie und Photographie. 2. Aufl., Dresden 1921. – E. F. BURTON, The physical properties of colloidal solutions. London 1921. – WILLIAM WHITE TAYLOR, The chemistry of colloids and some technical applications. 2. Aufl., New York 1921. – WO. OSTWALD, Grundriß der Kolloidchemie. 7. Aufl., Dresden 1922. – F.-V. v. HAHN, Herstellung und Stabilitat kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. Stuttgart 1922. – P. EHRENBERG, Bodenkolloide. 2. Aufl., Dresden 1922. – H. N. HOLMES, Laboratory manual of colloid chemistry. New York 1922. – R. E. LIESEGANG, Kolloidchemie 1914—1922. Dresden 1922. – H. FREUNDLICH, Kapillarchemie. 4. Aufl., Leipzig 1930. – WO. OSTWALD und P. WOLSKI, Praktikum der Kolloidchemie. 4. Aufl., Dresden 1923. – V. PÖSCHL, Kolloidchemie. 6. Aufl., Dresden 1923. – R. E. LIESEGANG, Kolloide in der Technik. Dresden 1923. – E. JOEL und K. SPIRO, Klinische Kolloidchemie. Dresden 1923. – H. FREUNDLICH, Kolloidlehre. Leipzig 1924. – Derselbe, Kolloidchemie und Biologie. 3. Aufl., Dresden 1924. – WO. OSTWALD, Licht und Farbe in Kolloiden. Dresden 1924. – JEROME ALEXANDER, Colloid Chemistry. 2. Aufl., New York 1924. – JACQUES LOEB, Eiweißkörper und Theorie der kolloiden Erscheinungen. Berlin 1924. – H. BONASSE, Capillarité. Paris 1924. – THE SVEDBERG, Colloid Chemistry. New York 1924, Leipzig 1925. – R. H. BOGUE, The Theory and application of colloidal behavior. New York 1924. – E. HATSCHEK, The Foundation of colloid chemistry. London 1925. – L. MEUNIER, Chimie de colloides. Paris 1924. – E. WEDEKIND, Kolloidchemie. Berlin 1925. – A. FODOR, Dispersoidchemie. Dresden 1925. – A. GYEMANT, Kolloidphysik. Braunschweig 1925. – A. KUHN, Kolloidchemie. Leipzig 1925. – P. P. v. WEIMARN, Allgemeinheit des Kolloidzustandes. Dresden 1925. – W. KOPACZEWSKI, l'Etat colloidal et l'industrie. Paris 1925. – J. DUCLEAUX, Les colloides. Paris 1925. – H. R. KRUYT, De Kolloidchemie Amsterdam 1925. – R. ZSIGMONDY und P. THIESSEN, Kolloides Gold. Leipzig 1925. – E. JOEL,

Das kolloide Gold in der Biologie. Leipzig 1925. — J. REITSTÖTTER, Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. Dresden 1926. — R. E. LIESEGANG, Kolloidchemische Technologie. Dresden 1926. — R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie. 5. Aufl., Leipzig 1927. — WO. OSTWALD, Welt der vernachlässigten Dimensionen. 10. Aufl., Dresden 1927. — R. LORENZ und W. EITEL, Pyrosole. Leipzig 1927. — W. HÜCKEL, Katalyse mit kolloiden Metallen. Leipzig 1928. — E. HÜCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation. Leipzig 1928. — J. VOIGT, Das kolloide Silber. Leipzig 1929. — H. BECHHOLD, Kolloide in der Biologie und Medizin. 4. Aufl., Dresden 1929. — WO. PAULI und E. VALKÓ, Elektrochemie der Kolloide. Wien 1929. — W. STOLLENWERK, Kolloidchemie für Agrikulturchemiker. Stuttgart 1927. — P. BARY, Les Origines de la chimie colloidale. Paris 1928. — H. N. HOLMES, Laboratory manual. 7. Aufl., New York 1928. — I. L. VON DER MINNE, Over emulsies. Paris 1928. — R. H. BOGUE, Chimie colloidale. Paris 1928. — G. GÉNIN, Osmose et Dialyse dans l'industrie. Paris 1928. — P. BARY, Chimie des colloides, Applications ind. Paris 1928. — PIERCE M. TRAVIS, Mechanochemistry and the Colloid Mill. New-York 1928. — E. HATSCHEK, Viscosity of liquids. London 1928. — O. BLUH und N. STARK, Adsorption. Braunschweig 1929. — L. DU NONY, Equilibres superficiels des solutions colloidales. Paris 1929. — G. JANDER und I. ZAKOWSKI, Membran- und Ultrafeinfilter. 1929.

J. Reitstötter (R. Zsigmondy †).

Kolonnenapparate s. Destillation, Bd. III, 623.

Kolophonium s. Bd. VI, 127 ff.

Kolumbiafarbstoffe (*I. G.*) sind fast sämtlich substantive Azofarbstoffe vom Charakter der Benzamin-, Benzo- und Diaminfarbstoffe (Bd. II, 216, 254, und III, 645). Kolumbiablau G und R, 1894 von MÖLLER hergestellte Disazofarbstoffe aus Tolidin bzw. Benzidin und je 1 *Mol.* α-Naphtholdisulfosäure ε und Aminonaphtholsulfosäure S. Blaue bzw. violette Pulver, in Alkohol unlöslich, färben Baumwolle in direkter Färbung blau, egalisieren gut und sind zwar wenig licht-, chlor- und waschecht, aber gut alkali-, säure- und bügelecht; -bordeaux B, 1905; -braun M, 1905, und R, 1900; -bronze B, 1919; -carbon A extra *konz.*, 2 B extra *konz.*, 1922; -dunkelgrün W; -echtlederbraun G, R, 3 R; -echtrot F entspricht Benzoechtrot FC (Bd. II, 257); -echtscharlach 4 B, 1900, S5B, 1914; -echtschwarz G extra, 1910; V extra, 1906; -goldgelb HW, 1921; -grau B; -grün B, 1898 (s. tieferstehende Formel), von SIMON erfunden, ist der Trisazofarbstoff aus Benzidin und o-Chlor-p-nitranilin als Diazo- und H-Säure und Phenol als Azokomponenten (*D. R. P.* 116521); dunkles Pulver, in Alkohol violett löslich; ferner die Marken 3 B und G, 1908; -katechin G, O, R, 1913; -orange GHW, 2 HW, 4 HW, 1921; -schwarz EA, 1902, EAW extra, FB, 1896, FBW, FF, HWDB, LDK, N3B extra, TB, WA, 1902; -schwarzblau G; -tiefschwarz RW extra; -violett 2 B, 1907, R, 1900. *Ristenpart.*

Kondensationsapparate dienen zur Verdichtung und Niederschlagung von gas-, dampf-, nebelförmigen, flüssigen und festen Bestandteilen in Gasen zum Zweck ihrer Gewinnung oder nur zur Unschädlichmachung. Als Hilfsmittel hierzu verwenden sie Kühlung, Veränderung des Druckes, der Stromrichtung und der Geschwindigkeit, Oberflächenwirkung, Filtration, Schwerkraftbeeinflussung, Elektrizität, Waschung, Absorption und Adsorption (Bd. I, 179), meist aber eine Kombination dieser einzelnen Verfahren.

Die Kühlung der Gase wird unter Kühler, Kühltürme (Bd. VII, 833) eingehend besprochen. Für den vorliegenden Zweck ist es wichtig, besondere Vorkehrungen zu treffen, daß die Kondensate ohne Beeinträchtigung des Kühleffekts abgeschieden werden. Sie werden daher, soweit sie feste oder schlammige Ablagerungen bilden, durch mechanische Vorrichtungen, wie Abkratzen, Schütteln, Spülen, ständig oder

mit Unterbrechungen entfernt und durch Schieberverschlüsse oder Transportvorrichtungen weiter befördert. Sehr wesentlich ist ferner die Ausscheidung in möglichst voluminöser Form. Hierzu darf die Kühlung nicht zu plötzlich erfolgen, sondern möglichst allmählich; die Kühlwände sollen ferner in möglichst geringem Abstand voneinander angeordnet sein, damit sich die Ausscheidungen unmittelbar an den Flächen, also nicht innerhalb der Gase bilden. Das Kühlmittel (Luft, Wasser) wird zweckmäßig im Gegenstrom angewandt; doch zieht man es meist vor, die Kühlung in mehrere Phasen zu zerlegen und für die hohen Temperaturen Luft, für die niedrigen Wasser, für die ganz niedrigen aber Kühlmaschinen zu benutzen, in neuester Zeit auch feste Kohlensäure. So wird festes Benzol aus Leuchtgas durch Tiefkühlung ausgeschieden. Oft wird die hohe Temperatur zum Verdampfen (in Norwegen z. B. die elektrisch erhitzten Luftgase zum Heizen von Dampfkesseln, s. Salpetersäure) oder zum Vorwärmen von Gasen oder anderen Körpern verwendet. Auch führt man den heißen Gasen direkt kalte Luft oder Dampf zwecks Abkühlung zu, letzteren vielfach in Form zerstäubter Flüssigkeit, aber meist nur in solcher Menge, daß die Temperatur oberhalb des Siedepunkts der Flüssigkeit bleibt oder die festen Teilchen einen leicht beweglichen Schlamm bilden. Sonst entstehen schwer niederschlagbare Nebel. Die direkte Einführung des gas- oder dampfförmigen Kühlmittels wird vorteilhaft stufenweise vorgenommen. Die Kühlung kann mit vorherigem Erhitzen verbunden werden bis zu einer Temperatur, bei der die Nebel nicht völlig verschwinden (*D. R. P.* 163 370); beim methodischen Kühlen bilden dann die verbliebenen Nebelteilchen die Niederschlagszentren für die weiteren Abscheidungen und erzeugen somit wenige leicht entfernbare größere Teilchen anstatt der zuvor vorhandenen vielen kleinen Teilchen.

Die Veränderung des Druckes bezweckt, die leichter kondensierbaren Gase in flüssige Form überzuführen (s. Gase, verdichtete und verflüssigte, Bd. V, 522). Meist wird die Verstärkung des Druckes mit Kühlung verbunden, z. B. bei Abscheidung von Chlor, schwefliger Säure, Kohlendioxyd, Wasserstoff. Auch hier dienen die bereits entstandenen Nebel als Kerne für die Kondensation der weiteren. Von der Kompression wird der hohen Kosten wegen nur bei wertvolleren Gasen von möglichst hoher Konzentration Gebrauch gemacht. Ähnlich dem oben angeführten *D. R. P.* 163 370 sucht *D. R. P.* 195 080 durch periodische Druckschwankungen, auch durch Tonerzeugung und durch Explosionen, die Nebel zusammenzuballen und zur Ausscheidung zu bringen.

Die Veränderung der Stromrichtung ist bei Entnebelungseinrichtungen (Bd. IV, 432) und Entstaubungsanlagen (Bd. IV, 434), Abscheider (Bd. I, 35), Blei (Bd. II, 398), Eisen (Bd. IV, 137; V, 545, 573) ausführlicher besprochen. Neben den Einsätzen zur Verteilung und Füllkörpern (Bd. V, 437) kommen bei den chemisch technischen Gasen mehr oder weniger scharfe Eckungen und Biegungen der Rohrleitung, Zwischenwände mit oder ohne Unterbrechungen in Betracht.

Auch die Veränderung der Geschwindigkeit ist bereits in obigen Artikeln beschrieben, desgleichen die Oberflächenwirkung. Als deren Unterabteilung kann man die Filtration ansehen, die unter Gasfilter (Bd. V, 545) ausführlich behandelt ist. Für viele Zwecke hat sich das feste Kondensat als Filter gut bewährt, z. B. in *D. R. P.* 352 240, 413 766, 415 364. Die Schwerkraftbeeinflussung wird verwertet bei den Gaszentrifugen (Bd. V, 573), beim Beladen der Nebel mit Dampfkondensaten (s. o.). Die Elektrizität ist von COTTRELL zuerst in größerem Maßstabe mit Erfolg verwendet worden; Ausführliches s. unter Elektrofilter (Bd. IV, 388).

Die Waschung und Absorption der zu kondensierenden Gase wird in Apparaten vorgenommen, die eine möglichst innige, langdauernde Oberflächenberührung der Gase und Flüssigkeiten bei zugleich feinster Verteilung gewährleisten. Man unterscheidet hauptsächlich 2 Arten von Waschapparaten. Bei der ersten werden die Gase mittels eigenen Druckes oder mit Pumpen durch die

Flüssigkeit hindurchgepreßt, sind also von ihr vollständig umgeben, bei der zweiten wird die Flüssigkeit auf Oberflächen verteilt, an denen die Gase durch eigenen Druck oder durch Exhaustoren (Bd. IV, 704) vorübergeführt werden. Werden durch den Waschprozeß bestimmte Teile der Gase verschluckt, so spricht man von Absorption (Bd. I, 42), speziell Feuchtigkeit (s. auch Gastrockner, Bd. V, 572), so von Trockenapparaten, die hier zugleich behandelt werden sollen.

Die Waschapparate mit Gasdurchpressung sind in der einfachsten Form in den WULFFschen Flaschen der Laboratorien charakterisiert, deren zahlreiche Abänderungen und Verbesserungen die Waschwirkung steigern sollen.

So wird z. B. die Gasaustrittsöffnung zur Erzielung kleiner Blasen dünn ausgezogen oder mit Sieblöchern oder porösen Abgrenzungsplatten versehen; so werden die sich ziemlich schnell zu größeren Blasen zusammenschließenden Bläschen durch Auffangeglocken gesammelt, die wiederum mit winzigen Durchtrittsöffnungen versehen sind, so daß sich die Gaszerteilung beliebige Male wiederholen kann; so werden die Gasaustrittsstutzen injektorartig ausgebildet, um eine starke Flüssigkeitszirkulation zu erzielen und somit ständig neue Flüssigkeitsteile an das Gas heranzuführen, oder die Gase schieben in engen Leitungen Flüssigkeitsstopfen vor sich, mit denen sie auf langgestreckten Wegen in ständiger Berührung bleiben. Noch energischer wird die Wirkung durch Unterbringung von Glaswolle od. dgl. im Flüssigkeitsraum, um diese mit ständig sich erneuernder Flüssigkeit dauernd angefüllt zu halten; auch Stücke von Glas, Porzellan, Quarz, Bimsstein, Koks, Glasperlen dienen dem gleichen Zweck. Da das Gas durch die Flüssigkeit hindurchgedrückt oder hindurchgesaugt werden muß, liegt besonders dann, wenn mehrere Apparate hintereinandergeschaltet werden, die Gefahr nahe, daß die Flüssigkeit „zurücksteigt", was besonders dann den Waschprozeß stört, wenn verschiedenartige Flüssigkeiten benutzt werden. Man behilft sich durch Einschaltung von genügend hohen U-Leitungen oder von Sicherheitsgefäßen, die sich beim normalen Gang selbsttätig leeren. Umgekehrt bedient man sich genügend tiefer U-Rohr-Verschlüsse als Verbindung der einzelnen Waschapparate, wenn die einzelnen Flüssigkeiten diese nacheinander durchströmen sollen. Bei den Waschapparaten für die Technik werden zur Verteilung der Gase meist Zackenräder verwendet, oft in mehrfacher Wiederholung; auch Lochböden, Lochrohre, Schlitzrohre mit besonderen Reinigungsvorrichtungen, namentlich wenn es sich um Schlamm oder Krusten absetzende Flüssigkeiten handelt, sind verbreitet. Die Apparate werden mit Rührwerken versehen, um die Oberflächenberührung zu vergrößern, aber auch um Suspensionen, Emulsionen oder feste Körper zur Reaktion zu bringen. Der Zusatz von Schaummitteln schafft eine besonders starke Vergrößerung der Berührungsfläche. Temperiervorrichtungen sind in sehr vielen Fällen angebracht, namentlich wenn schädliche Reaktionswärme beseitigt werden muß, z. B. bei vielen Absorptionsprozessen zwecks Erzielung *konz.* Lösungen. Die Temperierwände können zugleich die Außenflächen des Waschapparates bilden, was bei kleinen Apparaten meistens genügt, oder in Form von Rohren, Taschen, Kammern, Kugeln u. dgl. in das Innere verlegt werden. Soll gleichzeitig Rührung stattfinden, so werden mitunter die beweglichen Teile des Rührwerks hohl ausgeführt und durch die Achse hindurch mit dem Kühlmittel versorgt.

Die Waschapparate im Großen werden in allen möglichen Materialien hergestellt. Neben Holz, Stein, Blei, Eisen benutzt man selbst die seltensten Metalle, falls ihre Widerstandsfähigkeit oder Formgebung bestimmte Vorteile bietet. Die ätzenden Gase, Schwefeldioxyd, Schwefelsäureanhydrid, Salpetersäure, Chlorwasserstoff, werden z. B. vielfach in Emaille-, Quarzglas- und Steinzeugapparaten behandelt, deren Technik namentlich in der letzten Zeit eine überaus große Mannigfaltigkeit von zweckmäßigen Konstruktionen geschaffen hat. Gegenüber den dagegen plump ausschauenden Sand- und Granitsteinapparaten haben sie den Vorteil der bequemen Temperierung, wenn sie auch natürlich in dieser Hinsicht mit den Metallapparaten nicht zu vergleichen sind, von denen Eisen in Form von Gußeisen, Schmiedeeisen, Blei in Form von Weich- und Hartblei und die säurewiderstandsfähigen Legierungen als hauptsächliche Baustoffe in Frage kommen. Besonders beliebt sind in neuester Zeit Überzüge des Eisens oder der Säurebronze mit Blei, auch Hartblei, Nickel, Kobalt, Chrom, Weich- und Hartgummi.

Die Steinzeugwaschapparate haben die Form von Töpfen, Kästen, U- und Ringrohren, Zylindern, Kugeln, Linsen, ferner von Scheidewänden zur Vergrößerung des Gasweges und, soweit die Gase hindurchgesaugt werden, festen bzw. dicht aufgesetzten Deckeln. Die Tauchrohre sind gezackt oder mit Durchtrittslöchern versehen; zweckmäßig haben sie Verbreiterungen zur besseren Gasverteilung. Die Temperierung erfolgt meistens durch die Außenwandungen hindurch. Ähnlich verhalten sich die Quarzglasapparate. Dagegen werden die Steinkästen, mögen sie aus einem einzelnen Stück herausgearbeitet oder aus mehreren Teilen zusammengesetzt sein, nur im

Innern temperiert. Vor den Steinzeugapparaten haben sie aber den Vorteil, daß sie sich in mehrere Räume unterteilen lassen, sei es der Höhe oder der Länge und Breite nach oder in allen Dimensionen. Soll gleichzeitig eine Zirkulation der Flüssigkeit erfolgen, so werden U-förmige Verbindungsleitungen mit Flüssigkeitsverschluß außerhalb der Wandungen verlegt, die unter ständiger Aufsicht stehen. Die Zirkulation kann im Kreislauf oder im Gegenstrom geschehen; letzterer wird zur Erzielung einer *konz.* Lösung eingerichtet, ersterer zur besseren Ausnutzung des Waschapparates.

Die Waschapparate mit Oberflächenberieselung sind meist turmartige Hohlräume (Waschtürme), in denen auf Rosten oberflächenreiche Körper, genannt Füllkörper (Bd. V, 437), ausgebreitet sind, die von der Waschflüssigkeit möglichst gleichmäßig berieselt werden. Die zu behandelnden Gase streichen an den infolge der Berieselung sich ständig erneuernden Oberflächen vorüber und geben an sie die kondensierbaren Teile ab.

Zur vollen Ausnutzung des Turmraums müssen die Füllkörper, wenigstens in jeder einzelnen Horizontalschicht, also senkrecht zur Stromrichtung, über den gesamten Querschnitt gleichmäßig verteilt sein damit die Gase in allen Teilen gleichen Widerstand finden; ebenso muß die Waschflüssigkeit durch besondere Vorrichtungen (s. Säureverteiler) gleichmäßig über die gesamte Oberfläche ausgebreitet werden. Als Schlamm oder Krusten sich absetzende Kondensate müssen unmittelbar nach der Niederschlagung fortgespült werden, ohne daß besondere Spülflüssigkeit dafür aufgewendet wird. Oberflächen, die von der Waschflüssigkeit nicht erreicht werden oder nicht dem ständigen Wechsel ausgesetzt sind, führen durch das stete Anwachsen der Abscheidungen zur Verstopfung des Gas- und Flüssigkeitsdurchgangs. Ebenso sind sich nicht ständig erneuernde Ansammlungen von Flüssigkeiten in Vertiefungen Veranlassung zu Schlammablagerungen.

Während die Flüssigkeiten stets von der Decke aus ihren Weg nehmen, können die Gase von unten nach oben (Gegenstrom) oder von oben nach unten (Gleichstrom), oft auch senkrecht zur Flüssigkeitsführung (Querstrom) geleitet werden. Der Gegenstrom empfiehlt sich, wenn möglichst an Flüssigkeit gespart, also *konz.* Lösung gewonnen werden soll; der zweite ist angebracht, wenn auf absolute Auswaschung der Gase zu sehen ist; der dritte, wenn mehrere Waschtürme nacheinander aufgestellt sind, die mit verschiedenen Flüssigkeiten bedient werden. Hierfür wird auch Zusammenkupplung von Türmen mit Gleich- und Gegenstrom verwendet oder Berieselung mit ständigem Flüssigkeitsumlauf, der ev. mit ständiger Zuführung und Abführung eines Teiles verbunden wird. Namentlich, wenn es sich um Gewinnung sehr geringer Teile aus unverhältnismäßig großen Mengen handelt, wie z. B. bei der Kondensation der Stickoxyde aus der elektrisch erhitzten Luft, wird mit einem großen Überschuß des Absorptionsmittels gearbeitet, das in ständigem Kreislauf gehalten wird. Im Vergleich zu den Waschapparaten mit Gasdurchpressung ist der Widerstand des hindurchströmenden Gases gering, doch kann er je nach der Beschaffenheit der Füllkörper von einigen wenigen Millimetern Wassersäule bis zu einer Atmosphäre anwachsen. Wenn auch für die Gasbeförderung nur wenig Kraft aufzuwenden ist, so benötigt die Hebung der Berieselungsflüssigkeit auf die mitunter bis zu 20 *m* hohen Waschtürme doch ziemlich bedeutende Kosten. Hierzu kommt noch, daß Temperiervorrichtungen viel schwieriger anzubringen sind. Die am leichtesten hierfür zu benutzenden Außenwandungen können nur bis zu geringer Tiefe wirken, machen aber die Leistung durchaus ungleichmäßig, falls nicht durch wiederholten Einbau von Etagen mit Mittendurchgang (D. G. M. 256946, RABE), ev. mit Temperierung verbunden (D. G. M. 257705, RABE), die Gase und Flüssigkeiten eines vollständigen Querschnitts gesammelt und nach vollständiger Durchmischung von neuem verteilt werden. Natürlich wird durch gleichzeitige Temperierung der Effekt vergrößert (RABE, *D. R. P.* 139234).

Über die laufenden Betriebskosten und Leistungen der Waschapparate mit Gasdurchpressung und mit Oberflächenberieselung sind eingehende Versuche von HURTER (LUNGE, Sodaindustrie II, 261) angestellt werden; doch hat die spätere Erfahrung gezeigt, daß die absolute Entfernung kondensierbarer Teilchen, namentlich wenn gleichzeitig Kühlung anzuwenden ist, mit vervollkommneten Apparaten der ersten Art rationeller durchgeführt werden kann.

Die innige Berührung von Gasen und Flüssigkeiten findet sich auch beim Betriebe der Strahlpumpen und Mammutpumpen (s. Pumpen). Bei ersteren wird mittels entsprechenden

Überdrucks oder einer Pumpe die Flüssigkeit in einen Injektor gedrückt, der das zu behandelnde Gas ansaugt, bei letzteren gepreßtes Gas oder Luft in eine aufsteigende Leitung geführt, wo es mit der Flüssigkeit eine Emulsion bildet und mit ihr nach oben steigt. Die Gase und Flüssigkeiten treten hierbei wiederholt in Berührung.

An die Berieselungsapparate müssen die Zerstäubungskammern angereiht werden, deren Wirksamkeit auf der äußerst feinen Zerstäubung der Waschflüssigkeiten mittels Streudüsen (Bd. IV, 91) und Vorbeiführung der zu behandelnden Gase beruht. Infolge der feinen Zerteilung verlangsamen die Flüssigkeiten ihre Fallzeit ganz außerordentlich, während welcher sie der Einwirkung der Gase ausgesetzt sind, verdampfen daher durch entgegenströmende heiße Gase, während sie diese dabei abkühlen, reißen Sublimate und feste und flüssige Teilchen aus den Gasen nieder und nehmen alle Teilchen, die sie in ihrer weitgehenden Verteilung zu erreichen imstande sind, in sich auf.

Der Durchgangswiderstand der Gase ist selbst beim Gegenstrom nur unbedeutend; andererseits kann aber durch besondere Vorkehrungen, z. B. Umgebung der Düsenstrahlaustrittsstelle mit einem Injektormantel, das zu behandelnde Gas angesaugt und in dem schmalen Durchgangsteil in besonders innige Berührung mit den Flüssigkeitströpfchen gebracht werden. Das Gas wird am besten mit hintereinander aufgestellten Düsen behandelt, um eine systematische Ausscheidung der Kondensate zu erreichen, die getrennt gesammelt und abgeführt werden können. Werden aber die Gase durch mit Vertikalachse rotierende Vorrichtungen zerstäubt, so kann eine und dieselbe Flüssigkeit zu wiederholten Malen hintereinander zerstäubt, aufgefangen und wieder zerstäubt werden, dazwischen ev. wieder temperiert und von den Ausscheidungen durch Absetzen oder in anderer Weise befreit werden, so daß nur sehr geringe Flüssigkeitsmengen, die überaus stark angereichert werden können, nötig sind.

Auch schleierförmige Ausbreitung der Flüssigkeit durch langsamere Rotation einer Schale, Scheibe oder Platte wird vielfach zur gegenseitigen Einwirkung von Gasen und Flüssigkeiten benutzt, wobei die Gase mit Vorteil gezwungen werden, die Schleier zu durchbrechen (vgl. Herstellung von Kieselfluornatrium, Bd. IV, 47). Sind die Flüssigkeiten genügend rein, so kann man sie durch Abtropfen von porösen Platten in Regenform erhalten; die Platten werden hierzu auf der Abtropfseite möglichst rauh gehalten, damit die feinen Tröpfchen sich nicht vereinigen können. Natürlich können mehrere Regenplatten übereinander aufgestellt und somit auch in hohen Räumen feine Verteilung in allen Etagen gewährleistet werden. Werden hierzu noch, wie von KUBIERSCHKY (*D. R. P.* 194567) vorgeschlagen, die Gase etagenweise gezwungen, von oben nach unten zu strömen, während sie von Etage zu Etage sich anreichern, so ergeben sich Kondensationswirkungen von sehr hohem Nutzeffekt, sowohl was die Ausbeute wie die Ersparnis an Absorptionsflüssigkeit anbetrifft (s. auch Bd. II, 673). In die Klasse der Berieselungsapparate kann man auch noch die Rotationsapparate einreihen, bei denen um eine horizontale Achse rotierende Scheiben, Siebe in Scheiben- oder Spiralform, Flüssigkeit an ihrem Fuß ständig in sich aufnehmen und sich hiermit vollständig überziehen, während das Gas an ihnen vorüberstreicht. Der STROEDER-Wascher, die Reaktionskammer von SCHMIEDEL-KLENCKE und der Kreiseltrichter der ERZRÖST-GESELLSCHAFT werden vielfach verwendet. Das sich abscheidende Kondensat sammelt sich in der Bodenflüssigkeit, feste Ausscheidungen können ständig abgeführt werden. Bei schnellerer Drehung werden durch die rotierenden Teile Tröpfchen aus der Flüssigkeit gebildet, die den Gasdurchgangsraum einem mehr oder weniger intensiven Sprühregen aussetzen und ebenfalls die Kondensation begünstigen. Die Rotationsapparate werden, da sie größere mechanische Beanspruchung bedingen, gewöhnlich nicht für ätzende Materialien verwendet, wie Salzsäure, Salpetersäure, sie müßten denn geeignete Schutzüberzüge erhalten. Meist nimmt man Rohre, Kästen oder Töpfe, die einerseits von der Flüssigkeit, andererseits von den Gasen durchströmt werden, oft aber nur von diesen. Im letzteren Fall bilden sie hauptsächlich Auffangeräume für die sich in Nebelform ausscheidenden Flüssigkeiten, im ersteren wird die Wirkung durch die still ruhende oder zirkulierende Flüssigkeit verstärkt, die die Nebel- und Gasteilchen aufnimmt. Während die einfachen Kondensationsapparate aus einem vollständig geschlossenen Raum bestehen,

Konserven sind nach den Beschlüssen des Genfer internationalen Kongresses gegen Nahrungsmittelfälschung (1909) Nahrungs- oder Genußmittel, die infolge geeigneter Behandlung ihre spezifischen Eigenschaften längere Zeit, als dies ohne Vorbehandlung möglich wäre, beibehalten. Volkstümlich werden unter Konserven im allgemeinen nur die in Blechdosen oder Glasgefäßen abgeschlossenen haltbaren Nahrungsmittel verstanden. Technik und Industrie erweitern den Begriff der Konserve in der oben angegebenen Weise. An der Herstellung der Konserven sind neben der Hauptindustrie andere Industrien, Gewerbe und die Landwirtschaft indirekt beteiligt. Diese Beteiligung, z. B. der Landwirtschaft (Gemüse- und Obstbau), der Seefischerei u. s. w., hat tiefgehenderes Interesse, da die Güte und Haltbarkeit, Preisbildung und Aufmachung neben dem Geschick des Konservenfabrikanten durch die Qualität von Rohmaterial sowie Hilfsapparaturen und Hilfsmaterialien wesentlich beeinflußt wird. Eine leistungsfähige Maschinenindustrie hat die heutige Massenproduktion von Konserven geradezu erst ermöglicht. Die Fabrikation der Blechdosen, des typischen Konservenbehälters, hat sich zu einer besonderen Industrie entwickelt, die zeitweise enormen Anforderungen gerecht werden muß.

Geschichtliches. Das Konservieren, d. h. Haltbarmachen von Nahrungsmitteln, ist in seinen primitivsten Formen so alt wie die Zubereitung der Nahrungsstoffe durch Menschen selbst. Die Natur gab Anhaltspunkte für die einzuschlagenden Wege. Fleisch von Warmblütern oder Fischen, in Sonne und Luft gehängt, trocknete und hielt sich dann längere Zeit unverändert. Dieselbe Erfahrung ergab sich bei Kräutern (Gemüsen) und Früchten. Das Salzen bzw. Pökeln von Fleisch und Fischen ist in seinen Grundzügen ebenfalls eine uralte konservierende Zubereitungsmethode. Der Gebrauch von vergorenen, also Alkohol enthaltenden Getränken ist wohl auch zunächst auf den Umstand zurückzuführen, daß ein vergorenes Getränk haltbar wurde. Hieran schließt sich die konservierende Zubereitung von Nahrungsmitteln, die durch Bakterienvegetation und dadurch bedingte Erzeugung konservierender Stoffe (Essigsäure, Milchsäure) bewirkt wird. NETOLITZKY berichtet von Studien (*Ztschr. Unters. Nahrungs-Genußmittel* **26**, 426 [1913]), die darauf schließen lassen, daß die durch Gärung von Fischfleisch bereitete, heute noch in Ägypten beliebte Fischdauerware „molûha" schon vor 2000–3000 Jahren bekannt war. Über das „Garum" der Römer und die „Muria", beides Fischkonserven, berichtet KELLER (Die antike Tierwelt, Bd. **II**, 337). Es ist charakteristisch, daß die Konservierungsmethoden gerade bei Fischen, u. zw. Seefischen, zuerst in größerem Umfange angewandt wurden, da es sich hier um Massenprodukte handelte, die aber nur nach einer gewissen Haltbarmachung von der Küste dem Innenlande zugeführt werden konnten. Es sind geschichtliche Daten vorhanden, die schon im 13. und 14. Jahrh. von einer gewissen Blüte des Salzheringhandels in Schweden, an der Ost- und Nordseeküste zeugen. Ein Dokument des norwegischen Königs HAKON V. spricht im Jahre 1316 auch von Stockfisch. Ferner ist geschichtlich bewiesen, daß sich auf den Vitten der Hanseaten an der Schonenküste schon um 1300 besondere Räucherhäuser vorfanden, die zur Bereitung von Fischräucherware dienten. Die eigentlichen Methoden zur Fleischpökelung soll um die Mitte des 15. Jahrh. der Holländer PÖCKLING angegeben haben, indem er das Fleisch zuerst mit Salz, Salpeter und Gewürzen längere Zeit lagerte und dann räucherte. Von DENIS PAPIN (1647–1712) stammen die ersten Angaben zur Haltbarmachung von Fleisch durch Erhitzen bei Luftabschluß. PAPIN war auch die Nützlichkeit des Schwefelns zur Haltbarmachung von Nahrungsmitteln bekannt. Auch LEIBNITZ ist die Haltbarmachung von Nahrungsmitteln durch Hitze schon vertraut gewesen (Utrechter Denkschriften **1714**, Bibliothek in Hannover). CLIGNY macht Mitteilungen (vgl. Die Konserven-Industrie **1914**, 145), daß die französische Sardinenkonservenfabrikation schon vor 1809 fast in der heute noch gebräuchlichen Form bestanden hat. Der Vater der eigentlichen Konservenindustrie ist aber der Franzose FRANÇOIS APPERT (1750–1841). Dieser hat im Jahre 1809 in seinem Werk: „L'art de conserver toutes les substances animales et végétabiles", dessen Übersetzung 1822 bei Mörschner & Jasper, Wien, erschienen ist, die noch heute ausgeübten Prinzipien der Konservierungstechnik mit bewundernswerter Gründlichkeit angegeben. Im ersten Kapitel gibt APPERT kurz die Leitsätze für die Technik seines Verfahrens, nämlich: 1. die zu konservierenden Substanzen in Flaschen oder größeren Glasgefäßen einzuschließen; 2. die Glasgefäße gut zu verschließen; 3. die verschlossenen Gefäße der Wirkung des siedenden Wassers für kürzere oder längere Zeit zu unterwerfen. In der 3. Auflage des APPERTschen Werkes wird erwähnt, daß APPERT nach seiner englischen Reise Blanchierkessel und Autoklav eingeführt habe.

Auf Grund der französischen Erfahrungen begannen DANIEL HEINRICH CARSTENS, Lübeck, und die GEBR. BETHMANN, Frankfurt a. M., um das Jahr 1845 die ersten gewerbsmäßigen Konservierungsbetriebe einzurichten. In Braunschweig wurde die erste größere Fabrik zum Konservieren von Spargel 1863 von G. GRAHE eingerichtet. Einige Jahre später wurde die Firma A. W. QUERNER als Konservenfabrik gegründet. Diese ersten Fabrikationsbetriebe waren zunächst noch recht einfach. Mit der Einführung des Autoklaven im Jahre 1873 durch GEBR. GRAHE nahm die Industrie einen wesentlichen Aufschwung, der sich dauernd steigerte, als durch R. KARGES (1875) die modernen Hilfsmaschinen, wie Erbsenlöchtemaschine und vor allen Dingen Falzdosen und Verschlußmaschinen, eingeführt wurden. Seitdem wurden, dem wachsenden Bedürfnis entsprechend, zahlreiche moderne maschinelle Einrichtungen konstruiert und verwendet.

Die zunächst durch umfangreichen Ausbau des APPERTschen Verfahrens in den Hintergrund gedrängten Konservierungsmethoden durch Trocknen traten im letzten Viertel des 19. Jahrh. wieder

eigentliche Kondensation so geleitet, daß zuerst die gröberen, sodann die feineren Teilchen zur Abscheidung kommen. Man vermeidet so die Vermischung der meist voneinander verschiedenen Teilchen und hält Verstopfung von Durchtrittsöffnungen fern. Bei der Salzsäurekondensation z. B. wird die Schwefelsäure vor den Salzsäuregasen abgeschieden, indem man das Absorptionswasser erst nach Niederschlagung der Schwefelsäurebläschen einführt. Bei der Salzsäure ferner wird die Turmabsorption gewöhnlich nach der Behandlung in außengekühlten Turills angewendet, dient also nur zur Niederschlagung der Restgase.

Doch gehen die jetzigen Bestrebungen dahin, die Kondensationsapparatur so kompakt wie nur irgend möglich zu gestalten und durch Steigerung der Leistungsfähigkeit der Kühl- und Waschapparate namentlich mit weitgehender Ausnutzung von Maschinenkraft die Kondensate in möglichst reiner Form zu gewinnen. Die Gase, Dämpfe, Nebel, Staubmassen der chemischen Großindustrie, der Luftstickstofftechnik, der Leuchtgasherstellung, der Koksöfen, der Hochöfen, der Destillation anorganischer und organischer Körper werden, so verschieden sie in ihren Ausgangs- und Endprodukten sind, heute von einheitlichen Gesichtspunkten aus behandelt; daher wirkt jede Verbesserung der einen Industrie auf die andere ein und trägt zur Erweiterung des Gesichtskreises bei, den das gesamte Kondensationsgebiet schon heute aufweist.

Literatur: W. BERTELSMANN u. F. SCHUSTER, Einführung in die technische Behandlung gasförmiger Stoffe, 1930. — E. HAUSBRAND, Verdampfen, Kondensieren und Kühlen, 1918. — HERING, Die Verdichtung des Hüttenrauchs, 1888. — KAULA u. ROBINSON, Condensing Plant, 1926. — GEBR. KÖRTING, Preisverzeichnis Strahlapparate. — KOETSCHAU, Über neue Fortschritte der Adsorptionstechnik, *Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 210. — LUNGE, Schwefelsäurefabrikation I, II, III. — RABE, *Zeitschr. angew. Chem.* **1903**, 437. — F. SINGER, Die Keramik im Dienste von Industrie und Volkswirtschaft, 1923. — B. WAESER, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, 1930. — WEBB, Absorption of Nitrous Gases, 1923. *H. Rabe.*

Kongofarbstoffe (*I. G.*) sind substantive Azofarbstoffe von ähnlichem Charakter wie die Kolumbiafarbstoffe.

Kongobraun G und R (Formel untenstehend) sind die Trisazofarbstoffe aus Benzidin und je 1 *Mol.* Salicylsäure und Resorcin, gekuppelt mit diazotierter Sulfanilsäure bzw. 1 Naphthylamin-5-sulfosäure, 1888 von STRASSBURGER zuerst nach *D. R. P.* 46328 und 46501 dargestellt. Braune Pulver, in Wasser und Alkohol rot löslich. Die Färbungen werden durch Nachkupfern licht- und waschecht und eignen sich auch für Halbwolle und Halbseide.

N=N, CO_2Na, OH OH, SO_3Na, HO, N=N, N=N

Kongoechtblau B entspricht Benzoechtblau B (Bd. **II**, 256), die Marke R ist aus Tolidin statt Dianisidin hergestellt; Kongokorinth B und G entsprechen dem Dianilbordeaux B und G (Bd. **III**, 650).

Kongoorange G und R sind 1889 von BERGMANN durch Äthylieren des Disazofarbstoffs aus Benzidin bzw. Tolidin und je 1 *Mol.* 2-Naphthylamin-3,6-disulfosäure und Phenol erhalten worden (*D. R. P.* 28753 und 52328). Braunrote, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Pulver, deren Ausfärbung auf Baumwolle ziemlich chlor- und lichtecht, auf Wolle und Seide, Halbwolle und Halbseide sehr licht- und waschecht ist.

N=N, CH_3, H_2N, NaO_3S, SO_3Na, OC_2H_5, CH_3, N=N

Kongorot (*I. G., Sandoz*) entspricht Baumwollrot AE (Bd. **II**, 159).

Kongorubin entspricht Baumwollrubin (Bd. **II**, 160). *Ristenpart.*

Konserven sind nach den Beschlüssen des Genfer internationalen Kongresses gegen Nahrungsmittelfälschung (1909) Nahrungs- oder Genußmittel, die infolge geeigneter Behandlung ihre spezifischen Eigenschaften längere Zeit, als dies ohne Vorbehandlung möglich wäre, beibehalten. Volkstümlich werden unter Konserven im allgemeinen nur die in Blechdosen oder Glasgefäßen abgeschlossenen haltbaren Nahrungsmittel verstanden. Technik und Industrie erweitern den Begriff der Konserve in der oben angegebenen Weise. An der Herstellung der Konserven sind neben der Hauptindustrie andere Industrien, Gewerbe und die Landwirtschaft indirekt beteiligt. Diese Beteiligung, z. B. der Landwirtschaft (Gemüse- und Obstbau), der Seefischerei u. s. w., hat tiefgehenderes Interesse, da die Güte und Haltbarkeit, Preisbildung und Aufmachung neben dem Geschick des Konservenfabrikanten durch die Qualität von Rohmaterial sowie Hilfsapparaturen und Hilfsmaterialien wesentlich beeinflußt wird. Eine leistungsfähige Maschinenindustrie hat die heutige Massenproduktion von Konserven geradezu erst ermöglicht. Die Fabrikation der Blechdosen, des typischen Konservenbehälters, hat sich zu einer besonderen Industrie entwickelt, die zeitweise enormen Anforderungen gerecht werden muß.

Geschichtliches. Das Konservieren, d. h. Haltbarmachen von Nahrungsmitteln, ist in seinen primitivsten Formen so alt wie die Zubereitung der Nahrungsstoffe durch Menschen selbst. Die Natur gab Anhaltspunkte für die einzuschlagenden Wege. Fleisch von Warmblütern oder Fischen, in Sonne und Luft gehängt, trocknete und hielt sich dann längere Zeit unverändert. Dieselbe Erfahrung ergab sich bei Kräutern (Gemüsen) und Früchten. Das Salzen bzw. Pökeln von Fleisch und Fischen ist in seinen Gründzügen ebenfalls eine uralte konservierende Zubereitungsmethode. Der Gebrauch von vergorenen, also Alkohol enthaltenden Getränken ist wohl auch zunächst auf den Umstand zurückzuführen, daß ein vergorenes Getränk haltbar wurde. Hieran schließt sich die konservierende Zubereitung von Nahrungsmitteln, die durch Bakterienvegetation und dadurch bedingte Erzeugung konservierender Stoffe (Essigsäure, Milchsäure) bewirkt wird. NETOLITZKY berichtet von Studien (*Ztschr. Unters. Nahrungs-Genußmittel* **26**, 426 [1913]), die darauf schließen lassen, daß die durch Gärung von Fischfleisch bereitete, heute noch in Ägypten beliebte Fischdauerware „molûha" schon vor 2000–3000 Jahren bekannt war. Über das „Garum" der Römer und die „Muria", beides Fischkonserven, berichtet KELLER (Die antike Tierwelt, Bd. II, 337). Es ist charakteristisch, daß die Konservierungsmethoden gerade bei Fischen, u. zw. Seefischen, zuerst in größerem Umfange angewandt wurden, da es sich hier um Massenprodukte handelte, die aber nur nach einer gewissen Haltbarmachung von der Küste dem Innenlande zugeführt werden konnten. Es sind geschichtliche Daten vorhanden, die schon im 13. und 14. Jahrh. von einer gewissen Blüte des Salzheringhandels in Schweden, an der Ost- und Nordseeküste zeugen. Ein Dokument des norwegischen Königs HAKON V. spricht im Jahre 1316 auch von Stockfisch. Ferner ist geschichtlich bewiesen, daß sich auf den Vitten der Hanseaten an der Schonenküste schon um 1300 besondere Räucherhäuser vorfanden, die zur Bereitung von Fischräucherware dienten. Die eigentlichen Methoden zur Fleischpökelung soll um die Mitte des 15. Jahrh. der Holländer PÖCKLING angegeben haben, indem er das Fleisch zuerst mit Salz, Salpeter und Gewürzen längere Zeit lagerte und dann räucherte. Von DENIS PAPIN (1647–1712) stammen die ersten Angaben zur Haltbarmachung von Fleisch durch Erhitzen bei Luftabschluß. PAPIN war auch die Nützlichkeit des Schwefelns zur Haltbarmachung von Nahrungsmitteln bekannt. Auch LEIBNITZ ist die Haltbarmachung von Nahrungsmitteln durch Hitze schon vertraut gewesen (Utrechter Denkschriften **1714**, Bibliothek in Hannover). CLIGNY macht Mitteilungen (vgl. Die Konserven-Industrie **1914**, 145), daß die französische Sardinenkonservenfabrikation schon vor 1809 fast in der heute noch gebräuchlichen Form bestanden hat. Der Vater der eigentlichen Konservenindustrie ist aber der Franzose FRANÇOIS APPERT (1750–1841). Dieser hat im Jahre 1809 in seinem Werk: „L'art de conserver toutes les substances animales et végétabiles", dessen Übersetzung 1822 bei Mörschner & Jasper, Wien, erschienen ist, die noch heute ausgeübten Prinzipien der Konservierungstechnik mit bewundernswerter Gründlichkeit angegeben. Im ersten Kapitel gibt APPERT kurz die Leitsätze für die Technik seines Verfahrens, nämlich: 1. die zu konservierenden Substanzen in Flaschen oder größeren Glasgefäßen einzuschließen; 2. die Glasgefäße gut zu verschließen; 3. die verschlossenen Gefäße der Wirkung des siedenden Wassers für kürzere oder längere Zeit zu unterwerfen. In der 3. Auflage des APPERTschen Werkes wird erwähnt, daß APPERT nach seiner englischen Reise Blanchierkessel und Autoklav eingeführt habe.

Auf Grund der französischen Erfahrungen begannen DANIEL HEINRICH CARSTENS, Lübeck, und die GEBR. BETHMANN, Frankfurt a. M., um das Jahr 1845 die ersten gewerbsmäßigen Konservierungsbetriebe einzurichten. In Braunschweig wurde die erste größere Fabrik zum Konservieren von Spargel 1863 von G. GRAHE eingerichtet. Einige Jahre später wurde die Firma A. W. QUERNER als Konservenfabrik gegründet. Diese ersten Fabrikationsbetriebe waren zunächst noch recht einfach. Mit der Einführung des Autoklaven im Jahre 1873 durch GEBR. GRAHE nahm die Industrie einen wesentlichen Aufschwung, der sich dauernd steigerte, als durch R. KARGES (1875) die modernen Hilfsmaschinen, wie Erbsenlöchtemaschine und vor allen Dingen Falzdosen und Verschlußmaschinen, eingeführt wurden. Seitdem wurden, dem wachsenden Bedürfnis entsprechend, zahlreiche moderne maschinelle Einrichtungen konstruiert und verwendet.

Die zunächst durch umfangreichen Ausbau des APPERTschen Verfahrens in den Hintergrund gedrängten Konservierungsmethoden durch Trocknen traten im letzten Viertel des 19. Jahrh. wieder

mehr in den Vordergrund, als es durch Einführung zweier Trockensysteme, der Kanal- und der Vakuumtrocknung, nebst gewissen Variationen gelang, sehr gute Trockenkonserven von Nahrungsmitteln herzustellen, die die besondere Bezeichnung „Präserven" erhielten (Dorrgemüse, Dorrobst). Des weiteren wurde durch CH. TELLIER und seine Mitarbeiter die Anwendung der Kälte zur Frischerhaltung von Lebensmitteln, besonders von Fisch und Fleisch, mit Hilfe moderner Kältemaschinen so fortentwickelt, daß eine besondere Kälteindustrie entstand (s. Bd. VI, 387).

Wesen und Zweck der Konservierung.

Ursachen der Lebensmittelveränderung. Die Natur hat in alle organischen Stoffe, die wieder mehr oder weniger dem Menschen als Nahrung dienen, den Keim des Verderbens gelegt. Das „Verderben" ist im Grunde genommen die Einleitung zu dem Erneuerungsbestreben der Natur, Werte umzusetzen bzw. hochorganisierte Verbindungen in einfache abzubauen, die dann wieder am allgemeinen Kreislauf teilnehmen können. Was dabei äußerlich von diesen Prozessen erkennbar ist, bezeichnet man zunächst als: *a)* Verfärbung (Nachdunkeln heller Produkte, Entfärbung gefärbter), *b)* Geschmacksverschlechterung (Auftreten von saurem, scharfem oder bitterem Geschmack), *c)* Geruchsverschlechterung (Zerstörung bestehender zusagender oder Auftreten fremder, nicht zusagender Gerüche), *d)* Aromaveränderung (Herabminderung eines bestehenden Aromas oder Umwandlung in ein anderes).

Die Weiterentwicklung dieser Anfangsstadien ergibt dann das direkte Verderben, welches sich in folgenden Erscheinungen charakterisiert: *a)* Schimmelbildung (kleine Stellen, ganze Flächen, Durchschimmeln ganzer Massen), *b)* Gärung (Auftreten von Schaum, Kohlensäureentwicklung, Alkoholbildung, Hefeabscheidung, Säuerung), *c)* Kahmbildung (Überzüge von an Schimmel erinnernden oder schmierige Massen bildenden Kahmhefen), *d)* Fäulnis (Auftreten übelriechender Gase oder Flüssigkeiten, Verfärbung bei Gegenwart von Luft), *e)* Verwesung (Zerfall in die Elementarbestandteile bei mehr oder weniger beschränktem Luftabschluß).

Diese Zersetzungserscheinungen lassen sich nicht streng auseinanderhalten, sie treten einzeln und kombiniert auf und sind zum Teil sehr komplizierte Vorgänge. Im allgemeinen hat die innere Zusammensetzung der Nahrungsmittel einen wesentlichen Einfluß auf die Art der Zersetzung. Die Kenntnis der Zusammensetzung des zu konservierenden Nahrungsmittels ist daher von grundlegender Bedeutung für die Art der anzuwendenden Konservierungsmethode.

Nach den vorher angeführten Gesichtspunkten kann man die unerwünschten Veränderungen eines Nahrungsmittels unterscheiden in solche biologischer und solche physikalischer Natur. Die kunstgerechte Konservierung eines Nahrungsmittels hat sich nicht nur auf die Abwendung der Verderbnis zu erstrecken, sondern auch auf die möglichste Erhaltung eines gewissen erwünschten Zustandes. Dieser Zustand braucht nicht dem absoluten Frischezustand zu entsprechen, sondern kann ein durch entsprechende zielbewußte Vorbehandlung gewollter sein. Die Hauptaufgabe der Konservierungstechnik bleibt aber zunächst die, eine Verderbnis des Lebensmittels durch biologische Vorgänge, d. h. Wachstumserscheinungen der Mikroorganismen, zu verhindern. Daran schließt sich dann die Aufgabe der Verhinderung physikalischer Einwirkung, d. h. von Licht, Luft und Wärme bzw. Kälte, soweit dies nicht schon mit Erledigung der Hauptaufgabe von selbst erfolgt ist.

1. Biologische Veränderungen. Die Ursache der als biologische Veränderungserscheinungen bezeichneten Lebensmittelzersetzung ist das Wachstum von Kleinlebewesen. Im Gegensatz zu den auf lebenden Wesen sich entwickelnden Parasiten, denen die Krankheitserreger angehören, haben wir es hier mit Saprophyten, Fäulniserregern im weiteren Sinne, zu tun; sie leben und vermehren sich nur auf totem Material. Die Dauerformen oder „Sporen" dieser Mikroorganismen finden sich überall in der Luft und „infizieren" das ihnen erreichbare Nahrungsmittel. Ist es als Nährboden geeignet, so wird es durch die nun beginnende Lebenstätigkeit mehr oder weniger zersetzt. Die Äußerungen der Lebenstätigkeit sind die oben schon angegebenen Zersetzungserscheinungen, die im nachstehenden etwas eingehender behandelt werden sollen.

Spezielles. Schimmelbildung. Sie tritt hauptsächlich an Nahrungsmitteln auf, die bei verhältnismäßig hohem Wassergehalt wesentliche Mengen löslicher Stickstoffverbindungen und Zucker

enthalten. Feuchte stagnierende Luft begünstigt die Schimmelbildung. Sie macht sich durch das Auftreten mehr oder weniger gefärbter Flecken bemerkbar, die sich bis zu Rasen ausbreiten und das Innere durchwuchern können. Das Schimmeln verläuft unter einem bedeutenden Verlust von Kohlenhydraten, indem Kohlensäure verbraucht wird; es hinterbleibt somit ein an Proteinen und anderen kohlenhydratfreien Bestandteilen angereichertes Produkt. Das Eiweißmolekül wird teils zu in Wasser löslichen Stickstoffverbindungen (Amiden) abgebaut, teils unangegriffen gelassen. Peptone werden nicht gebildet, desgleichen kein Ammoniak. Als Erreger des Schimmelns sind eine große Anzahl Schimmelpilze bekannt. Ziemlich übereinstimmend werden Schimmelpilze und ihre Sporen schon bei 5′ langer Einwirkung von 90° abgetötet.

Gärung (s. Bd. V, 519). Für die Konservierungstechnik ist von Wichtigkeit, daß die die Gärung bewirkende Zymase auch nach dem Sterilisieren noch Gärkraft besitzt. Die Hefen sind Sproßpilze; die lebenden Zellen sowie ihre Sporen sind durch 5′ langes Einwirken einer Temperatur von 66° schon abzutöten.

Kahmbildung. Diese Erscheinung ist ebenfalls auf Hefewachstum zurückzuführen; Erreger sind die sog. Kahmhefen. Zunächst tritt auf eiweißreichen, alkoholarmen, wässerigen Nahrungsmitteln eine zarte weiße Haut auf, die sich dann faltet; auf festeren Stoffen charakterisiert sich Kahm als schmieriger Überzug. Zur Kahmbildung ist Luft erforderlich; daher tritt diese Verderbniserscheinung nur an der Lebensmitteloberfläche auf. Durch die Kahmbildung werden Alkohol, Extraktivstoffe und organische Säuren in Kohlensäure, Wasser und geringe Mengen flüchtiger, unangenehm riechender Säuren (Buttersäure, Baldriansäure) zerlegt. Kahmhefen sind durch Hitze ebenfalls leicht abtötbar, etwa wie Gärungshefen.

Fäulnis. Bedingt wird die als Fäulnis bezeichnete Zersetzungserscheinung durch Bakterienwachstum Stark eiweißhaltige Nahrungsmittel nehmen im Zustande der Fäulnis einen unangenehmen, ekelhaften Geruch und Geschmack an. Weiter verliert sich, z. B. bei Fleisch, die normale Farbe, und es treten graue, grünliche bis violette Farbtöne auf. Die derbe Konsistenz verschwindet, das Nahrungsmittel zerfällt, die Reaktion, z. B. bei Fleisch, wird alkalisch. Bei weitgehender Zersetzung lassen sich anorganische Endprodukte des Zerfalls von Eiweißkörpern, wie Ammoniak, Schwefelwasserstoff u. s. w., nachweisen. Neben den zahlreichen Produkten der Fäulnis treten eigentümliche Stoffe auf, welche als Produkte der Lebenstätigkeit der Fäulnisbakterien aufzufassen sind. Diese Stoffe üben eine starke Giftwirkung aus und werden als Fäulnisbasen, Fäulnisalkaloide bzw. Ptomaine bezeichnet. Letztere sind in faulendem Material nur in sehr geringer Menge vorhanden, und nur ein Teil von ihnen ist giftig. Als bedeutend gefährlicher sind die amorphen Stoffwechselprodukte der Bakterien, die Toxalbumine, anzusehen. Die stärksten Giftstoffe bilden sich im ersten Stadium der Fäulnis und werden mit ihrem Fortschreiten wieder zerstört.

Die Bakterien sind einzellige Spaltpilze, die zum Teil Sporen von besonderer Widerstandsfähigkeit gegen Hitzeeinwirkung bilden. Widerstandsfähige Sporen des Erdbodens, die besonders leicht mit Konservenrohmasse zusammenkommen können, brauchen bis zur Abtötung folgende Temperaturen und Zeiten:

bei 105 – 110°	2 – 4h	bei 120°	5 – 15′
„ 115°	30 – 60′	„ 125 – 130°	5′

Im allgemeinen ist aber die Hitzeresistenz von Sporen und besonders lebenden Bakterien bedeutend geringer.

Verwesung. Die durch die Tätigkeit der niederen Organismen in einfachere chemische Verbindungen zerlegten Nahrungsstoffe gehen weiter in ihre Elementarbestandteile zurück. Die Verwesung ist somit als weiteres Stadium der Fäulnis und als Endstadium der Lebensmittelzersetzung aufzufassen.

2. Die Ursachen der als physikalische Veränderungserscheinungen bezeichneten Nahrungsmittelverschlechterung sind Einwirkung von Luft, u. zw. hauptsächlich ihren Inhaltsbestandteilen Sauerstoff und Kohlendioxyd, ferner Licht und Wärme bzw. Kälte. Die zunächst physikalischen Einwirkungen lösen chemische Prozesse aus, die zu einer Verschlechterung des Nahrungsmittels führen können, insbesondere zu Verfärbung und zu einer Verschlechterung des Geschmacks und Aromas.

Maßnahmen gegen die Veränderungen der Nahrungsmittel.

Die Kenntnis der Ursachen gibt die Mittel zur Bekämpfung unerwünschter Veränderung in die Hand. Aus dem Gesagten ergibt sich, daß zur wirksamen Konservierung eines Nahrungsmittels eine Abtötung, zum mindesten Schwächung der zerstörenden Mikroorganismen angestrebt und ein Einfluß von Licht, Luft, Wärme und Kälte zur Verhinderung innerer Umsetzungen möglichst ausgeschaltet werden muß. Schon rein theoretisch lassen sich daher die zu treffenden Maßnahmen angeben; sie sind zumeist auch praktisch wirklich in Verwendung. Daher schließt sich die später zu gebende Übersicht über die praktische Konservierung den nachfolgenden Ausführungen an.

Verhinderung physikalischer Einflüsse. Die Einwirkung der Luft ist durch Verschließen der Nahrungsmittel in luftdichten und ganz gefüllten Gefäßen zu verhindern. Nahrungsmittel, die sich in offenen Gefäßen befinden, erhalten eine luftdichte, fest anliegende Auflage (Pergamentpapier, Öl oder Fettschicht); andere werden in ein möglichst undurchlässiges Papier oder eine Metallfolie eingepackt.

Der Einwirkung des Lichtes ist durch Wahl lichtundurchlässiger oder zum mindesten die chemisch wirksamen Strahlen absorbierender Gefäße (braunes Glas) oder Umhüllungsmaterialien vorzubeugen; am besten ist dies durch die Verwendung der modernen Konservendose geschehen. Sollen lichtdurchlässige Gläser als Konservenbehälter für lichtempfindliche Materialien gebraucht werden, so ist eine Aufbewahrung der Gläser im Dunkeln anzustreben oder das Material lichtecht zu färben, ev. der vorhandene Farbstoff zu fixieren. Ein Fixieren des grünen oder anderer natürlicher Farbstoffe bzw. ein Auffärben ist auch dann nötig, wenn durch die Vorbehandlung in der Wärme der Farbstoff leidet oder ganz verblaßt. Am schwierigsten sind die inneren chemischen Umsetzungen, welche Geruchs-, Geschmacks- und Aromaverschlechterungen bedingen können, zu verhindern. Da die Reaktionsgeschwindigkeiten der chemischen Vorgänge mit sinkender Temperatur abnehmen, kann durch kühle Lagerung hier viel erreicht werden. Die Temperaturerniedrigung soll indessen möglichst nicht bis zum Gefrieren der Masse getrieben werden, da hierbei wieder Qualitätsverschlechterungen in bezug auf die Konsistenz beobachtet werden.

Verhinderung biologischer Einflüsse. Die hierfür gebräuchlichen Methoden können unterschieden werden in solche auf physikalischer und solche auf chemischer Grundlage. Während bei den Methoden auf rein physikalischer Grundlage den zu konservierenden Materialien nichts entzogen und nichts hinzugefügt wird, arbeiten die Methoden auf chemischer Grundlage durch Zufügung gewisser Stoffe, die das Wachstum der Mikroorganismen hindern oder diese sogar abtöten. In der Mitte zwischen den rein physikalischen und chemischen Methoden steht das Trocknen; es wird durch physikalische Einflüsse ein Stoff, nämlich Wasser, dem Nahrungsmittel entzogen und so der Nährboden zuungunsten der Mikroorganismen verändert.

Physikalische Methoden. Kühlen. Unterhalb gewisser Temperaturen hört die Lebenstätigkeit aller Mikroorganismen auf; infolgedessen werden gekühlte Nahrungsmittel durch Mikroorganismenwachstum nicht zersetzt und halten sich. Diese Haltbarkeit ist bedingt und erstreckt sich nur auf die Dauer der Kühlung; denn die Mikroorganismen werden durch Erniedrigung der hier in Frage kommenden Temperaturen nicht getötet und nehmen bei erhöhter Temperatur ihre Lebenstätigkeit wieder auf. Während man teilweise das vollständige Einfrieren von Lebensmitteln, besonders Fleisch und Fischen, betreibt, ist die Kühllagerung bei etwas über dem Gefrierpunkt liegenden Temperaturen in trockener Luft von derselben, teilweise sogar von besserer Wirksamkeit und eignet sich für alle Nahrungsmittel. Die Kühlung durch Eis ist im Großbetrieb durch die modernen Kältemaschinen (s. Bd. **VI**, 387) verdrängt worden.

Erhitzen. Über gewisse Temperaturen erhitzt, verlieren die Mikroorganismen und ihre Keime dauernd ihre Lebensfähigkeit und gehen zugrunde; das Lebensmittel ist steril. Verhindert man Nachinfektion durch keimsicheren Abschluß, so bleibt der sterilisierte Stoff dauernd haltbar. Diese Bedingung ist am einfachsten so zu erfüllen, daß man den zu konservierenden Stoff luftdicht in ein Gefäß verschließt und nun erhitzt. Während die Temperatur im gewöhnlichen offenen Wasserbade nicht über 100° steigt, können im Autoklaven beliebig hohe Temperaturen erzielt werden, die indessen bei der Sterilisation von Nahrungsmitteln aus fabrikationstechnischen Gründen nicht über 121° getrieben werden. Die Dauer der Erhitzung steht ungefähr im umgekehrten Verhältnis zur angewandten Temperatur. Die Qualität einer Konservenmasse verlangt die Anwendung ganz bestimmter Temperaturen und Zeiten, die sogar unter 100° liegen können. Bei Anwendung von Temperaturen unter 100° tritt meist nur eine Tötung der lebenden Bakterien oder eine Sistierung der Lebenstätigkeit ein, während die Sporen erhalten bleiben; man spricht in diesem Fall von Pasteurisieren im Gegensatz zu Sterilisieren. Die Qualität der Konservenmasse kann unter Umständen nur kurze Zeit Temperaturen vertragen, bei denen wohl die

lebenden Bakterien, nicht aber die Sporen vernichtet werden. Die lebend gebliebenen Sporen keimen aber nach kurzer Zeit ebenfalls zu lebenden Bakterien aus. Erhitzt man nun abermals kurz, so werden auch diese getötet, und die Masse ist nunmehr steril. Man bezeichnet diese Methode als fraktionierte Sterilisation.

Physikalisch-chemische Methode. Trocknen. Da die Mikroorganismen als Wachstumsbedingungen nicht nur genügende Temperatur, sondern auch ein gewisses Feuchtigkeitsminimum haben müssen, so kann ihnen die Entwicklung durch Feuchtigkeitsentziehung des zu konservierenden Nahrungsmittels unterbunden werden. Auch bei den getrockneten Nahrungsmitteln sind die Mikroorganismen, die vor dem Trockenprozeß vorhanden waren, nicht getötet, sondern noch wenigstens teilweise vorhanden; sie leben bei Feuchtigkeitszuführung wieder auf. Die für das Trocknen anzuwendenden Temperaturen sind nach Art des Trockengutes verschieden. Im allgemeinen wird bei niedriger Temperatur im Vakuum oder bei starker Ventilation das beste Trockenprodukt erhalten werden können, da so die Inhaltsstoffe am wenigsten Veränderung erleiden.

Chemische Methoden. Zufügung chemischer Stoffe, durch die eine wesentliche Veränderung des Nahrungsmittels bedingt wird. Es sind eine Reihe Zubereitungsmethoden für Nahrungsmittel bekannt, die zugleich, wenn auch dem Praktiker oft unbewußt, chemische Konservierungsmethoden darstellen. Es sind dies das Salzen (Pökeln), Räuchern, Zuckern, Säuern, Alkoholisieren und der Fettzusatz.

Salzen. Durch Mengen oder Einreiben verderblicher Stoffe mit Salz, d. h. Natriumchlorid, wird eine konservierende Wirkung erzielt. Das Salz wirkt zunächst wasserentziehend und macht so das Nahrungmittel für Mikroorganismenwachstum ungeeigneter. Gleichzeitig wird durch die Gegenwart des Salzes an sich der Nährboden verschlechtert. Zu beachten ist, daß Kochsalz erst in gewisser Menge (6—10%) konservierende Wirkungen äußert. Auch hierbei findet eine Abtötung der Mikroorganismen nicht statt; diese kann erst bei hohen Salzkonzentrationen, wie sie aber für praktische Nahrungsmittelkonservierungen selten in Frage kommen, eintreten. Das Salzen findet hauptsächlich für Fleisch und dann oft in Verbindung mit einem Zusatz geringer Mengen Salpeter (Kaliumnitrat) Anwendung und heißt dann Pökeln, ferner für Fische, weniger für Gemüse und andere Nahrungsmittel.

Räuchern. Lebensmittel werden dem Rauch von Laubholz ausgesetzt. Er enthält Phenole verschiedener Art, ferner Formaldehyd und Essigsäure, also starke Mikroorganismengifte. Diese Stoffe dringen in den räuchernden Körper mehr oder weniger tief ein und bedingen mit dem nebenhergehenden Austrocknungsprozeß (Kalträucherung) oder der Erhitzung (Warmräucherung) eine Konservierung. Geräuchert werden hauptsächlich vorher gesalzene oder gepökelte Fleisch- und Fischwaren.

Zuckern. Wie Kochsalz ist auch Zucker nur bei Anwendung größerer Mengen befähigt, konservierend zu wirken; durch den Zusatz von Zucker (Rohrzucker und Rübenzucker sowie Stärkezucker bzw. Stärkesirup) zu einem Nahrungsmittel wird dieses als Nährboden für Mikroorganismen ungeeignet. Kleinere Mengen von Zucker bilden dagegen einen Nahrungsstoff besonders für Hefen und Schimmelpilze. Die zur Konservierung nötigen Zuckermengen betragen 50—60% des Nahrungsmittels. Zuckerung kommt hauptsächlich für Obstprodukte in Frage.

Säuern. Da Bakterien einen neutralen oder alkalischen Nährboden bevorzugen, kann ihnen durch Ansäuerung eines Nahrungsmittels das Wachstum in ihm erschwert werden. Entweder setzt man die Säure (3%) als Essig, Weinsäure oder Citronensäure direkt dem Nahrungsmittel zu, oder man läßt die Säure sich freiwillig bilden (Milchsäure). Für Hefen und besonders Schimmelpilze sind höhere Säuremengen der genannten Art oft keine das Wachstum störenden Stoffe. Besonders Schimmelpilze lieben einen säuerlichen Nährboden. Konservierung mit starker künstlicher

Säuerung findet vorzugsweise in der Fischindustrie statt (Marinieren), während natürliche Säuerung in der Gemüseverwertung eine große Rolle spielt.

Alkoholisieren. Alkohol ist ein direktes Gift für Mikroorganismen, und sein Auftreten tötet diese daher und verhindert Neuinfektion, wenn er in genügender Menge vorhanden ist. Auch hier kann sich der Alkohol freiwillig bilden auf dem Wege der Gärung aus Zucker (alkoholhaltige Getränke), oder es wird dem zu erhaltenden Lebensmittel absichtlich Alkohol zugesetzt (Fruchtrohsäfte, Rumfrüchte). Bei Anwesenheit zu geringer Mengen Alkohol (unter 10—12%) treten Mikroorganismen auf, die den Alkohol weiter zu Essigsäure oxydieren (Essigstich).

Fettzusatz. Öle und Fette, einem Nahrungsmittel in genügender Menge zugesetzt, können dieses ebenfalls als Nährboden für Mikroorganismen ungeeignet machen und so konservierend wirken. Hierzu kommt dann noch die mechanische Wirkung der Luftabsperrung, so daß ein fetthaltiges, durch Erhitzen steril gemachtes Nahrungsmittel einer Nachinfektion nicht oder nur schwer ausgesetzt ist.

Zufügung chemischer Stoffe, durch die eine wesentliche Veränderung des Nahrungsmittels nicht bedingt wird. Hierunter sind die eigentlichen chemischen Konservierungsmittel zu nennen, die schon in ganz geringer Menge einen Nährboden für Mikroorganismenwachstum ungeeignet machen. Diese Stoffe müssen spezifische Wirkung haben, d. h. lediglich auf niedere Organismen schädlich wirken, keinesfalls auf höhere, wenn sie als Konservierungsstoffe für Nahrungsmittel geeignet sein sollen. Als praktische Konservierungsmittel kommen für unmittelbaren Zusatz in Frage: Ameisensäure und Benzoesäure, für Dörrobst und Obstmark schweflige Säure. Bei Verwendung chemischer Konservierungsmittel muß eine entsprechende Deklaration erfolgen, sofern nicht die besondere Gesetzgebung (in Vorbereitung) etwas anderes bestimmt. Eine andere Methode chemischer Konservierung ist diejenige, zunächst Stoffe zuzusetzen, die kurz vor dem Gebrauch des Nahrungsmittels wieder entfernt werden. Hierbei fällt die Forderung, daß die zugesetzten Stoffe absolut unschädlich sein müssen, fort, falls ihre gründliche Beseitigung später erfolgt. Für diese Art chemischer Konservierung dient Flußsäure, die mit Calciumcarbonat als Fluorcalcium wieder ausgeschieden und abfiltriert wird (Fruchtrohsäfte) — eine Anwendungsform, die neuerdings angefochten wird —, ferner Wasserstoffsuperoxyd, das vermittels Katalase in Wasser und Sauerstoff gespalten wird (Milch).

Dem Charakter der gesamten Nahrungsmittelkonservierung entsprechend darf durch den Zusatz chemischer Konservierungsmittel nicht etwa nur eine äußerliche Eigenschaft des Nahrungsmittels erhalten werden, z. B. die Farbe, wobei die innere Zersetzung weiter fortschreitet, sondern es soll vor allen Dingen eine Zersetzung innerer Natur vermieden werden. Daher kann man von chemischer Pseudokonservierung sprechen, z. B. bei Hackfleisch, das mit Natriumsulfit behandelt wurde; es wird nur der Farbstoff konserviert, während die Zersetzung fortschreitet. Solche Mittel sind zur Konservierung ungeeignet. Ein ideales chemisches Konservierungsmittel wäre folgendermaßen zu definieren: „Eine chemische Substanz, welche, auch bei längerem Genuß völlig unschädlich, dem damit behandelten Nahrungsmittel nicht nur scheinbare Haltbarkeit verleiht, also den Schein einer guten Beschaffenheit wahrt, sondern durchgreifend vorhandene Mikroorganismen tötet oder wenigstens ihre Weiterentwicklung verhindert." In weitgehendstem Sinne entspricht Benzoesäure dieser Forderung.

Eine Reihe früher empfohlener Konservierungsmittel sind als mehr oder weniger gesundheitsschadlich bezeichnet worden, so Formaldehyd (Hexamethylentetramin), Borsaure, schweflige Saure und Salicylsäure Ihre Anwendung ist bis auf die schon genannten Ausnahmen beschränkt Fur Fleisch und Fleischwaren bestehen positive Bestimmungen, die die Anwendung von Borsaure und ihren Salzen, Formaldehyd, Alkali, Erdkalihydroxyden und Carbonaten, schwefliger Saure und ihren Salzen, unterschwefligsauren Salzen, Fluorwasserstoff und seinen Salzen, Salicylsaure und ihren Verbindungen sowie chlorsauren Salzen ausdrucklich verbieten. Weitere Bestimmungen sind in Vorbereitung.

Hilfsindustrien.

Das Rüstzeug zur industriellen Herstellung von Konserven liefert eine Anzahl leistungsfähiger Maschinenfabriken des In- und Auslandes. Besonders sind es amerikanische, französische und deutsche Fabriken, die bahnbrechend auf dem Gebiet des Konservenmaschinenbaues vorgegangen sind; sie haben die Wünsche der Industrie erkannt und an ihrer Verwirklichung und Erfüllung erfolgreich gearbeitet. Besonders verdient gemacht hat sich in dieser Beziehung der Braunschweiger Ingenieur R. KAROES, Begründer der Maschinenfabrik KAROES-HAMMER A.-G., Braunschweig.

Die eigenartige Differenzierung und Vielgestaltung der meisten Konservenfabriken forderte eigenartige Kombinationen und die Konstruktion besonderer Maschinentypen. Abgesehen von vollständigen Dampferzeugungsanlagen für Heizung und Kraft, ev. Wasserenthärtungs- oder Enteisenungsanlagen, kommen hauptsächlich folgende Spezialmaschinen in Frage:

Gemüsekonservierung. Waschmaschinen (Spinat, Pilze, Spargel, Bohnen), Sortiermaschinen (Erbsen, Karotten), Schneidemaschinen (Bohnen, Kohl), Erbsenlöchtemaschine, Karottenputzmaschine, Karottenwürfelschneidemaschine, Passiermaschine (Spinat), ferner Gurkenstechmaschine und Sauerkrautpresse, für die Präservenfabriken Trockenanlagen (Kanal-, Vakuumdörre, Röhrentrockner u. s. w.).

Obstkonservierung. Schälmaschinen, Entsteinmaschinen, Stichelmaschinen, Passiermaschinen, Dunstschränke, ferner Geleekochkessel, Vakuumabdampfapparate und Dörranlagen.

Fleischkonservierung. Schneidemaschinen, Fleischhackmaschinen (Fleischwolf), Kutter, Mengemaschinen, Abfullmaschinen, ferner Kuhlanlagen.

Milchkonserven. Homogenisiermaschinen, Vakuumabdampfapparate, Pasteurisierapparate, Trockenanlagen.

In den anderen Zweigen der Konservenindustrie spielen die Spezialmaschinen neuerdings eine größere Rolle, aber man ist besonders in der Fischindustrie noch viel auf Handarbeit angewiesen.

Außer den Spezialmaschinen gehören zum Bestand jeder Konservenfabrik Blanchierkessel, Spül- und Kühlapparate, Dosenverschlußmaschinen und Autoklaven. Zahlreiche Utensilien und Hilfsgegenstände sowie sonstige maschinelle Anlagen finden je nach Größe des Betriebs und persönlicher Auffassung Anwendung; sie werden bei der Besprechung der speziellen Herstellungsmethoden der einzelnen Konservenprodukte Erwähnung finden.

In zweiter Linie kommen als Hilfsindustrien die technischen Betriebe in Frage, welche die Aufnahmegefäße oder Umhüllungen für die Konservenmasse liefern. Vor allen Dingen sind es die Dosenfabriken, denen ein überaus wichtiger Faktor bei der Erzeugung einer tadellosen Dosenkonserve zukommt. Die zum Einschließen und Aufbewahren von Konservenmassen verwendeten Dosen bestehen aus Weißblech, d. h. doppelt verzinntem Eisenblech. Nächst Weißblech ist zur Herstellung der Dosen Schnellot, eine Blei-Zinn-Legierung, und zur Dichtung der Falze eine Gummidichtungsmasse erforderlich. Die Herstellung der Konservendose gestaltet sich kurz folgendermaßen. Die eingelieferten Weißblechplatten haben meist eine Größe von 53 × 76 *cm*; sie werden zunächst vermittels Maschinenblechscheren auf eine bestimmte Größe zugeschnitten. Die rechteckigen Scheiben kann man auch durch Abschneiden von Rollenblech, einem dem Tafelblech gleichwertigen Material, erhalten. Die rechteckigen Blechscheiben werden zu einem Zylinder gebogen, beide Enden vermittels Eisenschienen fest aufeinandergepreßt und unter Erhitzen eine Schicht Außenlot aufgelegt; diesen Vorgang zeigt Abb. 272. Es ist unter anderem daraus ersichtlich, daß Außenlot bei dieser Fabrikationsweise nicht in das Innere der Dose dringt, was bei Beurteilung des Lotes für den vorliegenden Zweck von ausschlaggebender Bedeutung ist, wie später gezeigt werden wird. Die Blechzylinder kommen nun in die Dosenbördelmaschine, welche den Zylindern an beiden Seiten einen Rand aufwirft, der senkrecht auf der Dosenwandung steht. Da bei besonders großen Dosen der glatte Blechzylinder eine ungenügende Stabilität besitzt, wird ihm nach dem Prinzip der Wellblechbereitung eine wellige doppelte Sickenprägung gegeben. Dem fertigen „Dosenrumpf“ wird der Boden aufgefalzt. Diese Böden, mit den Deckeln im übrigen identisch, werden vermittels Stanzmaschinen aus einem Stück Blech gepreßt und zeigen ebenfalls eine wellige Oberfläche. Den fertigen Böden wird dann am Rande die in Form eines Ringes gebrachte Gummidichtungsmasse heiß aufgepreßt und leicht angerollt. Zum Schluß falzt eine den Verschlußmaschinen ähnlich gestaltete Maschine den Boden auf den Rumpf, und die Dose ist nun zur Füllung fertig. Verschlossen wird sie später nach der Füllung durch einen dem Boden gleich konstruierten Deckel. Es sind neuerdings völlig automatische Lötmaschinen und von Amerika völlig automatische Dosenherstellungseinrichtungen geschaffen worden. Es werden ihnen nur die vorgeschnittenen Blechscheiben und Böden zugeführt, alles andere, auch das Löten der Seitennaht, besorgt die Einrichtung selbst. Zur Bedienung sind nur wenige Personen erforderlich. Die Leistungsfähigkeit beträgt 100 000 Dosen bei 8stündiger Arbeitszeit.

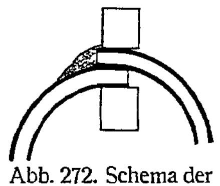


Abb. 272. Schema der Dosenlötung.

Da das blanke Weißblech in gewisser Hinsicht nicht allen Anforderungen für die Konservenfabrikation genügt, so wird es mit einer aufgebrannten Lackschicht versehen, d. h. „verniert“. Der Lack, meist ein Kopalleinölfirnis, wird gleichmäßig auf das vorher gereinigte Weißblech gebracht, u. zw. durch Lackiermaschinen. Bei diesen läuft unter einem Füllkasten das Blech entlang; es bekommt so eine Lackauflage, die durch Walzen gleichmäßig verteilt wird. Die lackierten Bleche kommen dann in den Lackierofen, wo sie 30′ bei 180° gebrannt werden. Die vor dem Brennen silberhellen Bleche haben nach dem Brennen Messing- bis Goldfarbe bekommen. Vernierte Bleche finden hauptsächlich Anwendung zur Herstellung von Dosen, deren späterer Inhalt sauer reagiert, z. B. Früchte.

Die Form der Dosen ist ebenso wie die Größe äußerst verschieden. Im allgemeinen dient für Massenfabrikation die runde Dose, bei Fleisch- und Fischkonserven werden auch eckige verwendet.

Die gebräuchlichsten Dosengrößen sind 5, 2, 1, und $^1/_2$ Normal, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß eine Normal-Dose für Gemüse 900 cm^3 Inhalt hat, für Früchte 850 cm^3.

Neben den Dosen sind die Gläser die Hauptkonservenbehälter. Das zur Fabrikation verwendete Glas hat ebenfalls ganz besonderen Ansprüchen zu genügen. Die Gläser werden in Formen gegossen oder besser geblasen, um möglichst gleichmäßig dicke Wandungen zu erzielen. Die Kühlung muß sehr sorgfältig vorgenommen werden, um Spannungen in der Glasmasse zu verhüten, die ein späteres Springen beim Erhitzen hervorrufen. Besonders schwierig und mannigfach gestaltet sich der Verschluß; er wird durch Metall- oder Glasdeckel mit dazwischengelegtem Gummiring bewirkt.

Wichtige Hilfsmaterialien sind nächst den eigentlichen Konservenbehältern die Umhüllungsstoffe, wie Zinnfolie, Aluminiumfolie, Pergamentpapier, Cellulosehydratfolien (Bd. **III**, 157), Fettpapier; sie sind meist bestimmt, Feuchtigkeit von in haltbaren Zustand gebrachten Nahrungsmitteln abzuhalten.

Als weitere Hilfsstoffe sind die bei der Zubereitung benötigten Stoffe, wie Zucker, Stärkezucker (Stärkesirup), Salz, Essig, Gelatine, Agar-Agar, Pektine (s. d.), ferner Nahrungsmittelfarben und chemische Konservierungsmittel zu nennen. Ein ganz besonderer Zweig der Konserven-Hilfsindustrien ist dann schließlich noch die Herstellung von Konservierungsgemischen, sog. chemischen Konservierungsmitteln. Man geht hierbei von der Beobachtung aus, daß bei der chemischen Konservierung die Individualität der einzelnen Nahrungsmittel zu berücksichtigen ist. Daher fertigt man Gemische, die durch ihre Komponenten, an und für sich harmlose Chemikalien, die Wirkung des eigentlichen Konservierungsstoffes wesentlich unterstützen. Die wichtigsten Grundlagen bilden Benzoesäure und Sulfite, ferner Ameisensäure.

Haupt-Industriezweige.

1. Gemüsekonservierung. Sie erfolgt nach 3 verschiedenen Methoden: I. durch Sterilisation in Dosen, II. durch Einsäuern, III. durch Dörren.

I. Herstellung durch Sterilisation in Dosen.

Zur Konservierung von Gemüsen in Dosen sollen nur diejenigen Sorten herangezogen werden, welche die für die Gemüse charakteristischen Eigenschaften rein, ausgeprägt und harmonisch zeigen. Eine genaue Sortenauswahl ist also notwendig. Die Sortenqualität wird beeinflußt durch Art der Düngung, Beschaffenheit des Bodens, die Witterung und andere Faktoren.

Die Verarbeitung zerfällt in folgende Phasen: 1. Anlieferung und Lagerung der Rohware, 2. Waschen, Sortieren und sonstiges Vorbereiten, 3. Blanchieren oder Dämpfen, gegebenenfalls Bleichen oder Färben, 4. Einfüllen in die Dosen und Verschließen, 5. Sterilisieren und Kühlen, 6. Fertigmachen und Lagern.

Anlieferung und Lagerung der Rohware. Die Konservengemüse sollen sich in einem Stadium des Optimums für die Fabrikation befinden. Infolgedessen ist das rechtzeitige Ernten hier sehr wichtig, da jeder Tag zu früh oder zu spät eine qualitative Verschlechterung der Ware bedeutet. Bei nicht ausgewachsenem Material, z. B. Erbsen, wird bei zu früher Ernte eine genügende Ausbeute nicht erhalten, während Ernteverzögerung zu große und harte Körner liefert. Nach Lage der Witterungsverhältnisse werden geringe, normale oder übermäßige Anlieferungen zu erwarten sein, die wieder eine nur teilweise oder ganze Ausnutzung des Fabrikbetriebes ermöglichen, sogar eine Lagerung bei übermäßiger Anlieferung vorsehen müssen. Zur Lagerung der Rohgemüse dienen zweckmäßig Kühlräume. In ihnen wird einer Weiterentwicklung des ja noch aus lebenden Zellen bestehenden Materials vorgebeugt, das Wachstum niederer Organismen und ein gewisses Austrocknen verhindert.

Waschen, Sortieren und sonstige Vorbereitungen. Das Waschen kann durch Einlagern in mit Wasser gefüllte Wannen und gründliches Durcharbeiten geschehen. Das Putzen, Entfernen schlechter oder unbrauchbarer Blätter, Stengelteile, Kelche und Wurzelfasern wird je nach der Eigenart des Gemüses vor oder auch nach dem Waschen vorgenommen; ihm reiht sich das Schälen an, d. h. die Entfernung harter Schalen. Während das Putzen und Schälen bis auf wenige Ausnahmen durch Handarbeit besorgt werden muß, wird das Waschen in größeren Betrieben durch Maschinen erledigt. Eine Maschine, welche den Zweck einer gründlichen Reinigung erfüllen soll, darf aber nebenbei das Material nicht beschädigen.

Der Wasserverbrauch soll nicht zu hoch sein und der einmal abgelöste Schmutz nicht wieder mit dem Material in Berührung kommen. Man unterscheidet in der Hauptsache 3 Arten von Gemüsewaschmaschinen. Bei dem ersten Typ befindet sich das Gemüse in einer drehbaren Trommel, die in Wasser taucht. Bei dem zweiten Typ wird in einem offenen Kessel mit Wasser das Gemüse durch Gabeln durchgearbeitet, das Handwaschen also nachgeahmt. Bei der neuesten Konstruktion, dem dritten Typ, wird durch Druckluft Gemüse und Wasser derartig durcheinander gewirbelt, daß durch gegenseitige Reibung ein sonst kaum erreichbarer Wascherfolg eintritt. Das Sortieren erfolgt jetzt vielfach mit Sortiermaschinen, die auf dem Prinzip eines rotierenden oder geschüttelten Siebes beruhen.

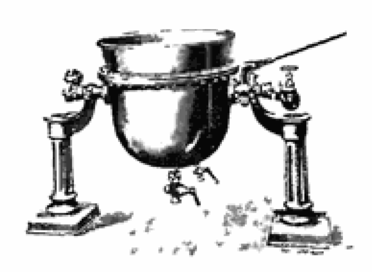


Abb. 274. Blanchierkessel der Maschinenfabrik KARGES-HAMMER A.-G., Braunschweig.

Abb. 273 Blanchiersieb.

Blanchieren (Dämpfen), gegebenenfalls Bleichen oder Färben. Die vorbereiteten Gemüse werden nun „blanchiert", d. h. vorgekocht. Zu diesem Zweck kommen sie in ein Blanchiersieb (Abb. 273), und dieses wird dann vermittels Flaschenzugs in den Blanchierkessel gesenkt, in dem sich siedendes Wasser befindet. Derartige Blanchierkessel zeigt Abb. 274. In Großbetrieben sind sie zu Kolonnen zusammengeschlossen. Das Blanchieren in Sieben kann automatisch in der Blanchieranlage der Firma HERBORT, KRICHELDORF & BRÜSER, Braunschweig, erfolgen (Abb. 275). Der Zweck des Blanchierens ist ein doppelter, nämlich das Gemüse in eine Form zu bringen, die es beim späteren Sterilisieren beibehält, und dann Stoffe zu entfernen, die durch unangenehmen, bitteren oder herben Geschmack die Güte der Konserve beeinträchtigen würden. Durch das Blanchieren verlieren die Gemüse einen Teil ihrer Nährstoffe und Salze, was nicht zu vermeiden ist. Sorgfältiges Blanchieren drückt aber den Verlust sehr zurück. Der Verlust ist im allgemeinen nicht größer als bei küchenmäßig vorbereiteten Gemüsen. Die Zeitdauer des Blanchierens ist sehr verschieden. Sie beträgt 3—6′ durchschnittlich. Anstatt zu blanchieren, kann man die Gemüse, welche sich im Blanchiersieb befinden, auch dämpfen, d. h. in einen Raum mit Wasserdampf einstellen. Der Verlust an Nährsalzen ist hierbei bedeutend geringer. Das Dämpfen erfordert keineswegs mehr Zeit, es hat jetzt mehr Eingang gefunden.

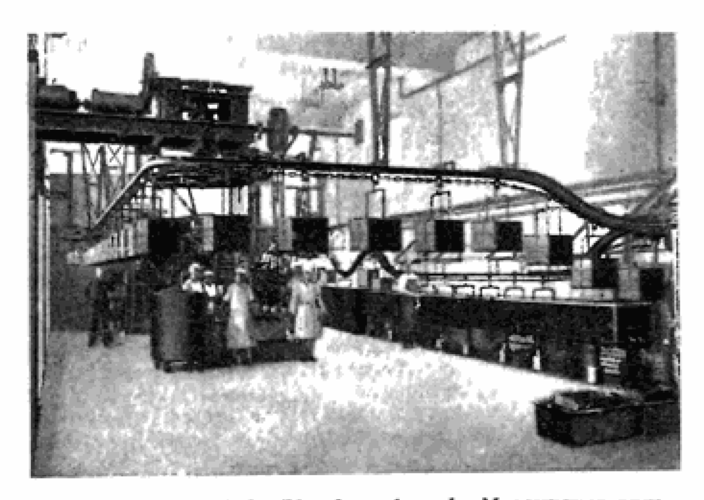


Abb 275. Automatische Blanchieranlage der MASCHINENFABRIK HERBORT, KRICHELDORF & BRUSER, Braunschweig.

Mit dem Blanchieren kann zugleich ein Bleichprozeß vorgenommen werden, indem man dem Blanchierwasser das Bleichmittel in Form von Citronensäure, Alaun oder schwefligsauren Salzen zusetzt. Mit dem Blanchieren kann aber auch zugleich gefärbt werden, u. zw. handelt es sich zumeist um Grünfärbung, wovon das „Kupfern" das wichtigste und beste Verfahren ist. Man setzt z. B. dem

Blanchierwasser auf 100 *l* 50 *g* Kupfersulfat und ebensoviel Kaliumbisulfat (zur Beseitigung der vorübergehenden Härte) zu, blanchiert und wäscht in fließendem kalten Wasser. Das Chlorophyll des Gemüses ergibt bei dieser Behandlung mit dem Kupfer eine chemische Verbindung, phyllocyaninsaures Kupfer, das unlöslich und dem menschlichen Organismus unschädlich ist. Außer mit Kupfer kann auch mit Chlorophyll oder Teerfarbstoffen grün gefärbt werden; doch sind diese Färbungen bei weitem nicht so schön und haltbar wie die Kupfergrünung.

Einfüllen in die Dosen und Verschließen. Die blanchierten Gemüse werden, während sie sich noch im Blanchiersieb befinden, in kaltes Wasser gebracht und so gekühlt. Vor dem Einfüllen in Dosen (seltener Gläser) müssen diese einer gründlichen Reinigung mit Wasser oder Dampf unterzogen werden, die maschinell vorgenommen wird. Die Packung der Gemüse in Dosen ist Übungs- und Erfahrungssache. Zu stramme Packung, aber auch zu lockere muß vermieden werden. Um eine gleichmäßige Packung zu erzielen, wird das Einwägen des Gemüses in Dosen befürwortet. Nach dem Füllen wird die Dose mit Wasser oder Salzwasser aufgefüllt und ist nach Auflegen des Deckels verschlußfähig. Der zum Verschluß nötige Deckel bekommt zur späteren Erkennung des Doseninhalts eine eingestanzte Marke, Zahlen, Buchstaben oder beides. Für schnelle Markierung sind praktische Signiermaschinen in Gebrauch. Der auf die fertig gefüllte Dose gelegte Deckel wird nun vermittels der Verschlußmaschine aufgefalzt.

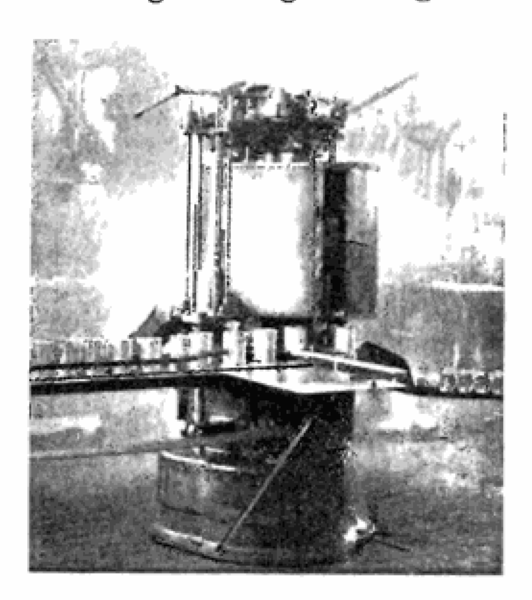


Abb. 276. Ganzautomat der KAROLS-HAMMER A. G., Braunschweig.

Man unterscheidet 2 Systeme von Verschlußmaschinen, nämlich: *a)* Rollenverschluß; *b)* Zangenverschluß. Die Deckelrandform für beide Verschlußarten ist verschieden.

Beim Rollenverschluß sind 2 verschieden gestaltete Rollen in Tätigkeit. Wird die erste Rolle gegen den aufgelegten Deckel angedrückt, so legt sich der Rand des Deckels um den Rand der Dose, wird die zweite Rolle angedrückt, so wird der Falz festgelegt. Beim Zangenverschluß wird Deckel und Dosenrand mit einer beweglichen Zange zusammengekniffen und umgelegt, dann durch eine am andern Hebel befindliche Rolle fest angelegt.

Während derartige Maschinen noch verhältnismäßig viele Handgriffe beanspruchen, ist die Bedienung der automatischen Verschlußmaschinen vereinfacht. Die Dosen werden mit aufgelegtem Deckel von der Seite herangeführt, durch Fußdruck eingespannt und dann selbsttätig verschlossen. Außer diesen „Halbautomaten“ sind auch „Ganzautomaten“ in Gebrauch, die ganz erstaunliche Leistungen haben. Abb. 276 zeigt einen solchen der KAROLS-HAMMER A. G., Braunschweig.

Sterilisieren. Die fertig verschlossenen Dosen werden sterilisiert (gekocht). Dies geschieht durch Erhitzen im offenen Wasserbade (bis 100°), Salzwasserbade (bis 105°) oder im Autoklav (bis 121°). Die Sterilisationsmethode im Autoklav (s. Bd. IV, 3) ist bei weitem die wichtigste. Die Dampfzuführung (Dampf reduziert auf 3 *Atm.* Druck) erfolgt vom Boden aus. Um den festschraubbaren Deckel leichter aufklappen zu können, ist er vermittels eines Gewichts ausbalanciert. Die Temperatur im Innern des Autoklavs kann durch Fernthermometer oder indirekt durch den Dampfdruck gemessen werden; die letztere Methode wird fast ausschließlich angewendet. Wichtig für richtige Funktion des temperaturanzeigenden Manometers ist, daß vor dem Eintritt in die eigentliche Sterilisationszeit die Luft, fachtechnisch „der kalte Druck“, zunächst völlig aus dem Autoklav entfernt ist, da sonst das Manometer zu hohe Temperaturen anzeigt und unsterile Produkte erhalten werden. Man läßt daher nach dem Schließen des gefüllten Autoklavs das Deckelventil zu-

nächst offen, stellt den Dampf an und schließt das Ventil erst, wenn lediglich Dampf dem Ventil entströmt. Die geschlossenen Dosen kommen nicht direkt in den Autoklav, sondern zunächst in den „Dosenkäfig“, eine aus starkem Eisenblech gefertigte durchlöcherte Trommel. Man zerlegt die Dosenkäfige vielfach auch in aufeinandersetzbare Einzelteile, sog. Etagenkäfige, oder Käfige mit Türen, die leichter zu füllen und zu entleeren sind. Die Käfige werden auf 3eckigen Transportkarren zugefahren und mit Hebekränen in den geöffneten Autoklav, der bis zu 1/3 Höhe Wasser enthält, versenkt. Die Autoklaven werden bei größeren Betrieben zu Batterien zusammengestellt und dabei in den Fußboden eingelassen. Die Manometer sämtlicher Autoklaven bringt man übersichtlich an einer Schalttafel an, ebenso die Dampfeinlaßventile. Um eine nicht nur augenblickliche, sondern auch eine spätere Kontrolle der Kochdaten zu haben, sind die Manometer oft zum Selbstschreiben eingerichtet. Da zur Durchhitzung der Konservendosen im Autoklav zunächst einige Zeit gebraucht wird, d. h. die am Manometer abgelesene Temperatur nach Anstellen des Hahnes erst nach bestimmter Zeit auch im Mittelpunkt der Dose herrscht, so verfährt man in der Praxis in der Weise, daß man nach Einbringen der Dosen in den Autoklav, Schließen der Deckel und Entlassen des kalten Drucks zunächst langsam auf die gewünschte Höchsttemperatur steigen läßt, die eigentliche Sterilisationszeit auf dieser Höhe hält und dann ebenso langsam wieder fallen läßt. Die Sterilisationsdaten (Zeit und Temperatur) selbst sind nach Größe der Dosen und Eigenart des Produkts sehr verschieden und finden bei der Besprechung der Einzelprodukte Erwähnung. Wenn die Dosen den Autoklav verlassen, zeigen sie infolge des inneren Überdrucks gewölbte Deckel und Böden. Die Dosen werden nun zum langsamen Abkühlen aufgestellt oder sofort in Dosenkühlgefäßen mit fließendem kalten Wasser bis zur „Handwärme“, d. h. etwa 45°, gekühlt; hierdurch wird ein „Nachkochen“ des fertigen Produkts verhindert und für manche Produkte eine bessere Qualität erzielt.

Fertigmachen und Lagern. Die abgekühlten Dosen zeigen wieder nach innen gewölbte Deckel und Böden; sie werden in abgetrocknetem und zuweilen leicht eingefettetem Zustande im Lagerraum gestapelt. Das Lager soll trocken, luftig und frostfrei sein, muß auch gegebenenfalls im Winter geheizt werden können. Vor dem Versand werden die Dosen, wenn nötig, abgeputzt, was vermittels der Dosenputzmaschinen geschehen kann, und dann etikettiert. Auch diese Arbeit wird in Großbetrieben durch Maschinen besorgt.

Fehlfabrikate. Ehe auf die Spezialfabrikationsmethoden eingegangen wird, sollen allgemein beobachtete Fehlfabrikate bei Dosenkonserven Erwähnung finden. Die Hauptrolle spielen hier die sog. „Bombagen“. Man versteht darunter mehr oder weniger plötzlich auftretende Gasentwicklung im Innern der hermetisch verschlossenen Blechdosen, so daß Deckel und Boden rund aufgetrieben werden. Die Ursachen der Bombagen sind verschiedener Art; es läßt sich darüber folgendes sagen:

1. Die zur Sterilisation der Konserven angewendeten Kochzeiten und Temperaturen waren nicht ausreichend, um die Konservenmasse steril zu machen. Diese Untersterilisation hat verschiedene Unterabteilungen, nämlich Vorhandensein des kalten Druckes, zu rasches Ansteigen des Druckes, zu stramme Packung, fehlerhaftes Anzeigen des Manometers, Vorhandensein besonders resistenter Bakterien, Anwendung falscher Sterilisationsdaten oder falsches Ablesen.

2. Bombagen können auch dadurch entstehen, daß die Dosen kleine Undichtigkeiten aufweisen. Die an und für sich nach dem Sterilisationsprozeß sterile Dose wird durch die kleine Öffnung neu infiziert, es tritt im Innern Bakterienwachstum und Gasbildung ein. Durch den entstehenden Gasdruck preßt sich ein Teilchen der Konservenmasse gegen die Öffnung und verschließt sie wie ein Ventil. Durch den sich steigernden Gasdruck kommt dann die Bombage zustande.

3. Enthält die Konservenmasse Säuren, so kann durch Einwirkung auf das blanke Dosenblech Wasserstoff entstehen, der die Dose aufbläht.

Außer diesen Hauptursachen kommen Bombagen durch Frosteinwirkung, enzymatische Prozesse u. s. w. vor. Hierher gehört auch die eigentümliche Erscheinung des „Federns“ bei Konservendosen.

Andere Fehlfabrikate sollen bei Besprechung der einzelnen Spezialprodukte Erwähnung finden. Sie treten ganz allgemein auf bei Übertreibung des Sterilisationsprozesses. Die Produkte werden zu weich und musig, nehmen unerwünschte Farbänderungen und Kochgeschmack an. Farbänderungen treten bei Verwendung ungeeigneten, besonders eisenhaltigen Wassers auf, Geschmacks- und Qualitätsverschlechterungen bei zu hartem Wasser.

Über die Fabrikationsmethoden der einzelnen wichtigsten Produkte sind folgende Angaben zu machen.

Spargel. Der Spargel wird sortiert eingeliefert, u. zw. besteht die erste Sorte aus Stangen mit weißen, geschlossenen und unbeschädigten Köpfen, von welchen bei einer Länge von nicht über 22 *cm* 12 der dünnsten Stangen 500 *g* wiegen. Bei der zweiten Sorte sollen nicht mehr als 18 Stangen dieses Gewicht haben, bei Suppenspargel nicht mehr als 30 Stangen. Nach Ablieferung in die Fabrik wird der Spargel nochmals durchsortiert, dann gewaschen und mit besonderen Spargelschälmessern geschält. Der Abfall beträgt 10–20%. Darauf wird der Spargel auf gleichmäßige Länge von 22 *cm* zugeschnitten, u. zw. entweder mit Abschneidekästen mit der Hand oder mit Spargelschneidemaschinen. Dann folgt das Blanchieren, Abkühlen in fließendem kalten Wasser und Einbringen in die Dosen, wobei sämtliche Köpfe nach einer Dosenseite zu liegen kommen. Als Auffüllwasser dient entweder reines abgekochtes Wasser oder solches, das einen Zusatz von 1 *kg* Salz auf 100 *l* erhalten hat. Die Sterilisationszeiten sind folgende:

$^1/_2$-N-Dosen bei 115° 12', 5' steigen und fallen; 1-N-Dosen bei 115° 15', 6' steigen und fallen; 2-N-Dosen bei 115° 20', 7' steigen und fallen. Nach dem Sterilisieren wird am besten sofort auf Handwärme gekühlt.

Als eigenartiges Fehlfabrikat ist saurer Spargel anzusprechen. Es zeigt hierbei das sterile, haltbare Produkt einen mehr oder weniger deutlich sauren Geschmack. Die Erscheinung ist so zu erklären, daß die Säuerung schon vor dem Sterilisieren, also bei den vorbereitenden Arbeiten, eingetreten war, durch den Sterilisationsprozeß die Säureerreger mitabgetötet wurden und das Endprodukt also steril ist. Zu weicher Spargel entsteht beim Übertreiben der Sterilisation in Zeit oder Temperatur, wodurch auch Verfärbung, Glasigwerden und das Auftreten von Kochgeschmack bedingt werden kann. Bei Verwendung eisenhaltigen Wassers wird das Produkt gelb bis braun verfärbt.

Erbsen. Die Erbsen werden als grüne, unreife Frucht in den Hülsen, vulgär „Schoten" genannt, gepflückt und eingeliefert. Aus den Hülsen werden sie mit der „Erbsenlöchtemaschine" herausgeschlagen. Diese Maschine besteht aus einer in der Schlagrichtung rotierenden Flügelwelle, die von einem sich in entgegengesetzter Richtung drehenden Drahtgewebezylinder umschlossen ist. Abb. 277 zeigt eine Erbsenlöchtemaschine von KARGES-HAMMER A. G., Braunschweig. Die Erbsenhülsen werden vermittels eines Elevators der Maschine zugeführt; die enthülsten Erbsenkörner rollen durch die am unteren Teil der Maschine erkennbaren Rohre in die unteren Räume der Fabrik, u. zw. sogleich in die Sortiermaschine, während die Schalen an dem nicht sichtbaren hinteren Teil der Maschine ebenfalls selbsttätig fortgeführt werden. Die Sortiermaschine ist ein schräg gestelltes, rotierendes Sieb, dessen einzelne Trommelteile verschiedene Maschenweite haben. Es finden in der Hauptsache 3 Sortierungen Anwendung, nämlich Sieblochung $6^1/_2$ 7 *mm*, 7 $7^1/_2$ *mm* und $7^1/_2$ -$8^1/_2$ *mm*; größere Körner bezeichnet man als „Überläufer", da sie nicht durch die Siebe, sondern am Schluß der Trommel überlaufen. Am Eingang der Sortiermaschine ist ein Staubsieb angebracht, das längliche Löcher zeigt und sowohl kleine Teilchen entfernt, als auch größere, wie Hülsenreste, festhält. Nach dem Sortieren werden die einzelnen Sorten in runden Blanchiersieben je nach Qualität $3^1/_2$–5' blanchiert, ev. gleichzeitig mit 25 *g* Kupfersulfat unter Zusatz von 25 *g* Kaliumbisulfat auf 100 *l* Wasser gegrünt und gekühlt. Als Auffüllwasser für die in Dosen gefüllten Erbsen dient reines, abgekochtes Wasser oder schwaches Zuckerwasser (2 *kg* Zucker auf 100 *l* Wasser). Die Erbsenkonservierung wird in modernen Anlagen völlig automatisch durchgeführt. Dem Blanchieren dienen hier die nach amerikanischem Muster gebauten Blanchiermaschinen. Die Sterilisationsdaten sind folgende:

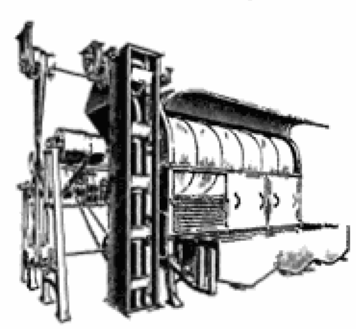


Abb. 277. Riesen-Erbsenlöchtemaschine von KARGES-HAMMER A. G., Braunschweig.

$^1/_2$-N-Dosen bei 116° 15', 5' steigen und fallen; 1-N-Dosen bei 117° 18', 6' steigen und fallen; 2-N-Dosen bei 117° 22', 7' steigen und fallen.

Als Fehlfabrikate sind gelierte Erbsen zu nennen, d. h. Produkte, die nach kurzer Lagerung die Erbsenkörner in eine mehr oder weniger gallertartige, kleisterige Masse eingelagert zeigen. Diese Erscheinung ist auf den Umstand zurückzuführen, daß die Erbsen in einem zu späten Reifestadium zur Verarbeitung kamen. Die in diesem Reifezustand in den Erbsen schon befindliche Stärke ist beim

Blanchier- und Sterilisierprozeß zu Stärkekleister verkocht worden. Als Gegenmittel wird, außer rechtzeitiger Ernte und Verwendung geeigneter Sorten, das Blanchieren in schwacher Sodalösung empfohlen wodurch die Stärke zum Teil löslich und beim späteren Spülen mit fortgenommen wird Absolut sicher ist dieses Mittel indessen nicht. Weitere Fehlfabrikate sind harte Erbsen, deren Mangel auf Verwendung zu harten Wassers zurückzuführen ist. In der äußeren Schale des grünen Erbsenkorns befindet sich als eiweißartiger Körper das Legumin, welches mit dem Kalk des Wassers leguminsauren Kalk bildet, der die Kornschale hart und lederartig macht

Bohnen. Gemüsebohnen sind die unreifen Früchte samt Hülsen verschiedener Bohnenarten. Die erste Arbeit nach der Anlieferung ist das Entfädeln, d. h. Entfernen von Kelch und Spitze samt Fäden auf Rücken- und Bauchnaht. Die Handarbeit kann hier noch nicht mit Erfolg durch Maschinenarbeit ersetzt werden. Fadenlose Sorten, die nur geputzt zu werden brauchen, werden gezüchtet, haben aber gewisse andere Nachteile. Nach dem Entfädeln bzw. Putzen werden die Bohnen gebrochen oder geschnitten; letzteres kann im Längs- und Querschnitt erfolgen und wird ausschließlich durch Maschinen besorgt.

Die Sterilisationsdaten sind folgende:

1/2-N-Dosen bei 115° 15′, 5′ steigen und fallen, 1-N-Dosen bei 116° 10′, 6′ steigen und fallen, 2-N-Dosen bei 116° 22′, 7′ steigen und fallen

Als Fehlfabrikate sind besonders schlecht gefädelte Bohnen zu nennen, ferner solche mit bunten, zu groß gewachsenen Kernen und fleckig gegrünte

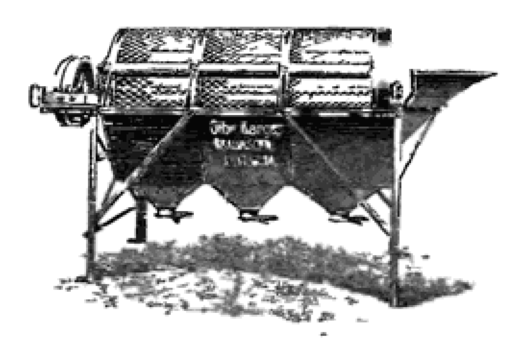


Abb 278 Karottensortiermaschine

Karotten. Karotten werden zunächst geputzt, dann gewaschen und auf 1′ in kochender 1%iger Sodalösung gebrüht Dann kommen sie in die Karottenputzmaschine, d. h. ein grobmaschiges, trommelförmiges rotierendes Sieb. Hier wird durch gegenseitige Reibung und die Reibung am rotierenden Sieb die weich gebrühte Schale losgelöst und durch Abbrausen mit kaltem Wasser entfernt. Die Karotten werden darauf in der Sortiermaschine (Abb. 278) zu 3 Sorten sortiert. Karotten oder die auch hierher gehörigen Möhren werden öfter durch geeignete Maschinen in Streifen oder Würfel geschnitten. Die in Dosen gepackten Karotten erhalten Wasser als Aufguß. Die Sterilisationsdaten sind folgende:

1/2-N-Dosen bei 116° 15′, 5′ steigen und fallen, 1-N-Dosen bei 117° 18′, 6′ steigen und fallen, 2-N-Dosen bei 117° 22′, 7′ steigen und fallen

Gemischte Gemüse. Karotten, ganz oder geschnitten, kommen mit Erbsen, auch Spargel und Morcheln zusammen als gemischte Gemüse (Leipziger Allerlei) in den Handel. Da die Fabrikationsjahreszeiten der einzelnen Komponenten teilweise auseinanderliegen, so werden im Vorrat gefertigte große Dosen zur Zeit der Fertigstellung des gemischten Gemüses wieder geöffnet, die Mischung hergestellt und die gepackten verschlossenen Dosen abermals sterilisiert. Als Spargel dient Salzspargel. Zum Aufschneiden der Dosen im Massenbetrieb bedient man sich vorteilhaft einer an der Dosenverschlußmaschine anbringbaren Aufschneidevorrichtung. Die aufgeschnittene Dose kann neu gebördelt und später von neuem für den vorliegenden Zweck verwendet werden Die Sterilisationsdaten für gemischte Gemüse sind dieselben wie für Karotten.

Spinat. Als Gemüsespinat bezeichnet man die kleinen Pflänzchen der Spinatpflanze vor der Knospenbildung. Nach der Anlieferung ist vor allen Dingen ein sehr gründliches Durchwaschen erforderlich. Darnach oder auch vorher sind Wurzelteile, gelbe oder harte Blätter u. dgl. zu entfernen. Der gewaschene Spinat wird so stark blanchiert, bis er völlig weich geworden ist, und dann zum Ablaufenlassen des überschüssigen Wassers beiseite gestellt oder gelinde ausgepreßt. Darnach wird er in eine breiige Masse verwandelt, was entweder durch besondere Spinatschneidemaschinen (Spinatwolf) erfolgt (Abb. 279) oder durch Passiermaschinen (s. S. 752,

Abb. 280). Der erhaltene Spinatbrei wird nun, wenn nötig, auf die erforderliche Konsistenz im Abdampfkessel (s. bei Marmeladen) eingedickt und ev. gleichzeitig gegrünt durch Zusatz von 20 *g* Kupfersulfat auf 100 *kg* Spinatbrei. Die Menge des zugesetzten Kupfersulfats ist so bemessen, daß es völlig in Form des phyllocyaninsauren Kupfers gebunden wird und freies Kupfersulfat nicht zurückbleibt. Die Sterilisationsdaten betragen:

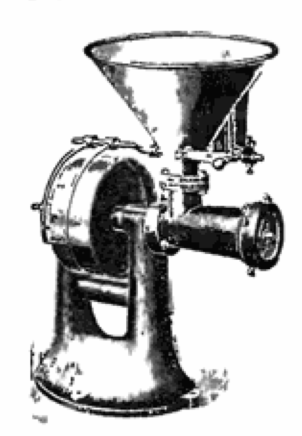


Abb. 279 Spinatschneidemaschine der MASCHINENFABRIK KARGES-HAMMER A.-G., Braunschweig.

½-N-Dosen bei 121° 25′, 6′ steigen und fallen, 1-N-Dosen bei 121° 35′, 8′ steigen und fallen, 2-N-Dosen bei 121° 45′, 10′ steigen und fallen.

Als Fehlfabrikate sind solche Produkte anzusprechen, die infolge schlechten Waschens Sand enthalten und beim Genuß zwischen den Zähnen knirschen. Scheckige, ungleichmäßig gegrünte Produkte sind ebenfalls minderwertig. Ferner kommt es vor, daß durch ungünstige Wachstumsbedingungen das Gemüse bitter wird.

Eine ganze Reihe anderer Gemüse wird ebenfalls konserviert; sie schließen sich mehr oder weniger den besprochenen Fabrikationsmethoden an. Es braucht daher nicht näher darauf eingegangen zu werden.

Pilze. Es werden hauptsächlich Trüffeln, Champignons, Morcheln, Steinpilze und Pfifferlinge konserviert. Die Pilze werden sortiert, verlesen, gewaschen, ev. zerteilt, blanchiert und in Dosen gepackt. Champignons werden auch gebleicht. Als Aufgußwasser dient schwache Salzlösung. Die Sterilisationsdaten, z. B. für Pfifferlinge, sind folgende:

½-N-Dosen bei 117° 15′, 5′ steigen und fallen, 1-N-Dosen bei 117° 17′, 5′ steigen und fallen, 2-N-Dosen bei 118° 20′, 6′ steigen und fallen.

Für die übrigen Pilzsorten sind die Sterilisationsdaten ähnlich. Pilzkonserven werden auch in Weinsaucen oder eigenem Saft hergestellt.

Speisefertige Gemüse. Die vorher besprochenen Gemüsekonserven bilden nur einen halbfertigen Zustand, d. h. sie müssen zum Genuß noch weiter zubereitet werden. Es können Gemüse aber auch vollständig speisefertig zubereitet und in Dosen sterilisiert werden, so daß vor dem Genuß lediglich ein Aufwärmen stattzufinden hat. Die Zubereitung selbst kann nach irgend einer Geschmacksrichtung erfolgen. Das Sterilisieren erfolgt bei etwas höherer Temperatur als bei den nicht zubereiteten, da die Massen meist kompakter sind. Für feste Gemüse werden Temperaturen von 117°, für breiige von 121° vorgeschlagen. Die Sterilisationsdauer schwankt je nach der Dosengröße zwischen 20—45′. Speisefertige Gemüsekonserven mit Fleischbeilage werden weiter unten besprochen werden.

II. Herstellung durch Einsäuern.

Man hat zu unterscheiden zwischen freiwilliger Säuerung und direktem Säurezusatz. Bei der freiwilligen Säuerung wird in Gegenwart von zugesetztem Kochsalz und dem in den Gemüsen vorhandenen vergärbaren Zucker Milchsäure gebildet, die gegenüber anderen Mikroorganismen und ihren eigenen Erregern bei bestimmten Konzentrationen als Gift, demnach als Konservierungsmittel auftritt. Die 3 wichtigsten, durch freiwilligen Gärungsprozeß erzeugten Sauer-Gemüsekonserven sind Sauerkraut, Salzgurken und Salzbohnen. Die durch direkten Säure-, d. h. Essigzusatz, hergestellten Gemüsekonserven führen den Namen „Pickles" und sind von untergeordneter Bedeutung. Über die wichtigsten Produkte ist folgendes zu sagen.

Sauerkraut. Weißkohlköpfe werden zunächst vom Strunk mittels der Strunkbohrmaschine befreit. In der Kohlschneidemaschine wird dann der Kohlkopf fein zerschnitten und bei kleineren Betrieben in Fässer, bei größeren in Zementwannen gebracht. Während des Einbringens wird dem Kraut Salz zugemischt, u. zw. auf 100 *kg* 4—5 *kg* Salz. Nach Füllung des Fasses oder der Wannen wird das gesalzene Kraut durch Pressen zusammengepreßt. Die Gärung beginnt sehr bald; es muß dann die Temperatur der Gärräume auf mittlerer Höhe (15—20°) gehalten werden. In 4—6 Wochen ist die Gärung beendigt und das Sauerkraut fertig.

Salzgurken. Mittelgroße grüne Gurken werden sauber gewaschen und mit Nadeln durchstochen; hierfür sind auch besondere Maschinen gebaut worden. Die Gurken werden dann mit Weinlaub und Dillkraut in Fässern abwechselnd geschichtet und ebenso das nötige Gewürz zugefügt. Als

Aufguß und Gärflüssigkeit benutzt man eine Lösung von 4 *kg* Kochsalz auf 100 *l* Wasser, der man am besten noch etwa 500 *g* Stärkesyrup zusetzt. Die Lösung wird zunächst aufgekocht und dann lauwarm über die Gurken gegossen. Zur Beschleunigung der Milchsäuregärung wird der Zusatz von etwas saurer Milch oder Milchsäurereinkulturen empfohlen. Die Fässer sind stets spundvoll zu halten, damit die Gurken stets untergetaucht sind. Nach 4–6 Wochen ist die Gärung beendet und die Gurken fertig. Sie werden dann entweder sogleich in die Versandgefäße gepackt oder in andere Lagerfässer gelegt, die abgegossene Brühe wird filtriert, mit 1% Weinsäure versetzt und wieder über die Gurken gegeben.

Salzbohnen. Grüne Bohnen werden geschnitten oder gebrochen, blanchiert oder unblanchiert in Fässer gepackt und mit 5–6 *kg* Salz auf 100 *kg* Bohnen blanchiert, mit 10–12 *kg* Salz auf 100 *kg* Bohnen unblanchiert eingesalzen; die Mischung muß sehr gründlich vorgenommen werden. Als Optimum der Gärtemperatur wird 15–18° angegeben. Sobald die Blasenbildung nachläßt, hält man die Temperatur bei 6–8°. Auch hier sollen die Bohnen stets untergetaucht sein. Im übrigen bietet die Fabrikation gegenüber Sauerkraut und Salzgurken keine Besonderheiten.

Fehlfabrikate der durch Milchsäuregärung erzeugten Produkte entstehen bei falsch geleiteter Gärung durch Bildung von Buttersäure; hierbei leidet Geschmack und Farbe der Produkte. Ferner wird durch eigentümliche Gärungsvorgänge das Weich- und Hohlwerden der Gurken erzeugt.

Die Sauer-Gemüsekonserven sind gegenüber den Dosenkonserven nur von bedingter, d. h. vorübergehender Haltbarkeit.

III. Herstellung durch Dörren.

Die vorbereitenden Arbeiten sind bis Punkt 3 dieselben oder wenigstens annähernd dieselben wie bei der Herstellung der Dosenkonserven; die Abweichungen werden bei den einzelnen Produkten angegeben werden. Die blanchierten oder hier mit Vorteil gedämpften Gemüse werden nun auf geeignete Weise getrocknet. Die in Frage kommenden Trockensysteme (s. auch Trockenapparate) sind in der Hauptsache folgende: 1. Kanaldörre, 2. Feldertrockner, 3. Herddarre, 4. Vakuumtrockenapparate.

1. Kanaldörre. Das Gemüse wird auf kleinen Wagen langsam durch einen langen Kanal geführt; der Kanal hat an der Einfuhrstelle die größte Hitze. Nach dem Ende des Kanals zu nimmt die Hitze ab. Dem Wagen entgegen bläst ein Luftstrom. Verlassen die Wagen den Kanal, ist das Gemüse getrocknet. Es kommt hierbei also stets mit fast trockener Luft in Berührung.

2. Feldertrockner. Durch das auf durchlässigen Hürden geschichtete Dörrgut wird trockene, durch ein System von geheizten Röhren erhitzte Luft von unten geblasen (Expreßdarre).

3. Herddarre. Das Gemüse kommt auf flache Hürden, die zu vielen aufeinandergestellt einen Schacht bilden, in den von unten her warme Luft geleitet wird; diese steigt durch den Trockenschacht und zieht oben ab (Schranktrockner).

4. Vakuumtrockenapparate. Das in flachen Kästen ausgebreitete Gemüse wird in einen mit Dampf geheizten Kessel eingeschlossen, aus dem die Luft herausgepumpt wird; der Trockenprozeß geht hier bei besonders niedriger Temperatur vor sich.

Während die Vakuumapparate zur Herstellung von Dörrgemüse nur versuchsweise Anwendung gefunden haben und die Herddörren vorzugsweise dem Klein- und landwirtschaftlichen Nebenbetrieb dienen, sind die Expreßdarren und besonders die Kanaltrockner hauptsächlich für den Großbetrieb von Bedeutung.

Über die Herstellung der einzelnen Produkte ist folgendes zu sagen:

Erbsen. Blanchiert in Wasser, dem etwas Natriumbicarbonat zugegeben ist, 1–2'. Trockentemperatur Maximum 80°. Das Trockengut wird zu 3 Sorten sortiert.

Schnittbohnen. Blanchiert wie vorher. Trockentemperatur Maximum 90°. Dem Blanchierwasser wird zuweilen neuseeländischer Spinat zum Zweck einer Chlorophyllfärbung beigegeben.

Wachsbohnen. Blanchiert ohne Natronzusatz. Trockentemperatur Maximum 75–80°.

Karotten. Die geputzten Karotten werden in Scheiben geschnitten oder geschnitzelt, dann in Natronwasser blanchiert 1–2'. Dörrtemperatur Maximum 100°.

Weißkohl. Die Köpfe werden mit der Strunkausbohrmaschine (vgl. bei Sauerkraut) ausgebohrt, geschnitten, 2–3' gedämpft und bei 60–65° gedörrt. Ebenso wird Rotkohl verarbeitet.

Wirsingkohl. Die Köpfe werden mit der Kohlschneidemaschine geschnitten, 1–2' in reinem Wasser blanchiert und bei 80° gedörrt.

Grünkohl. Die Blätter werden zerzupft, 1–2' in Wasser mit wenig Natron blanchiert und bei 110° gedörrt.

Kartoffeln. Nach dem Waschen wird mit der Maschine geschält, in schwachem Essigwasser gewaschen, in Scheiben oder Schnitzel geschnitten, nochmals in Säurewasser gewaschen, 1—2' blanchiert und bei 90–100° gedörrt.

Spinat. Das verlesene, gut gewaschene Gemüse wird ohne Blanchieren bei 70° gedörrt.

Blumenkohl. Die Köpfe werden in Sträußchen zerteilt, gewaschen, 1' gedämpft und bei 65° gedörrt.

Pilze. Sie werden nur leicht oder gar nicht blanchiert und bei 50–65° gedörrt.

Annähernde Ausbeute beim Dörren. Erbsen 12–16%; Schnittbohnen 8–10%; Wachsbohnen 10–12%; Karotten 8–10%; Weißkohl 5–7%; Wirsingkohl 6–7%; Grünkohl 8–9%; Kartoffeln 18–20%; Spinat 9–10%; Blumenkohl 4–5%; Steinpilze 8–9%; Morcheln 7–9%.

Die aus der Dorre kommende Ware wird ausgekuhlt und in einem trockenen luftigen Raum so lange ausgebreitet, bis sie lufttrocken geworden ist. Dann erst wird sie in Fassern oder Sacken fur den Großhandel, in Pappkartons oder durchsichtigen Cellulosehulsen fur den Kleinhandel verpackt.

2. *Obstkonservierung.* Sie wird teils durch Sterilisation in Dosen und Gläsern, teils durch Trocknen bewirkt. Die Ausführung des Verfahrens sei an Hand der Bereitung von Kompottfrüchten, Marmeladen und Dörrobst beschrieben.

I. Kompottfrüchte.

Das unter Gemüsekonservierung über Anlieferung und Lagerung der Rohware Gesagte findet sinngemäße Anwendung auch für Obst. Zu den vorbereitenden Arbeiten gehoren Waschen, Sortieren, Verlesen, Putzen (Entfernen von Stiel und Kelch), Schalen, Sticheln, Entsteinen. Darauf erfolgt die eigentliche Fabrikation mit Blanchieren, Färben (Kupfergrünen), Bleichen, Einfüllen in Dosen oder Gläser, Auffüllen, Verschließen der Dosen oder Gläser, Sterilisieren, Fertigmachen und Lagern. Über die einzelnen Phasen ist, teilweise abweichend von dem bei der Fabrikation von Gemüsekonserven Gesagten, folgendes zu bemerken bzw. hinzuzufügen.

Zum Waschen von Obst und Beeren werden ähnliche Waschvorrichtungen benutzt wie für Gemüse; jedoch verlangt das Obst eine vorsichtigere Behandlung. Das Sortieren erfolgt in Apparaten, die den in Abb. 278 dargestellten Karottensortiermaschinen ähneln. Das Putzen wird meist von Hand vorgenommen. Auf beide Operationen muß große Sorgfalt verwendet werden. Das Schälen des Obstes erfolgt, soweit nicht Handarbeit vorgezogen wird, mit Schälmaschinen. Die Frucht wird hierbei zwischen 2 Polen eingespannt, und ein bewegliches Messer rückt während der Drehung über die Frucht fort, so daß die Schale als Spiralband abgeschnitten wird. Eine besondere Einrichtung des Messers ermöglicht die Einstellung auf bestimmte Schalendicke. Das Sticheln bezweckt, das Platzen der Früchte, die mit Schale konserviert werden, zu verhindern und eine volle runde Form zu erzielen. Sticheln kann auch durch Anschneiden oder kreuzweises Einschneiden am Kelch oder Stielende ersetzt werden. Bei der Stichel- oder Prickelmaschine laufen die Früchte an mit Spitzen versehenen Walzen vorbei, wobei die Stichtiefe einstellbar ist. Das Entsteinen wird bei größeren Früchten (Pfirsich, Aprikosen) mit der Hand, bei kleineren (Kirschen, Zwetschen, Pflaumen) fast ausschließlich mit Maschinen vorgenommen. Die Früchte fallen bei diesen Maschinen in auf einer drehbaren Trommel angebrachte Löcher, und eine Reihe auf diese Löcher passender Stempel drückt auf einmal zu. Bei der weiteren Drehung der Trommel fallen die entsteinten Früchte nach vorn heraus, während die Steine seitwärts abgeführt werden. Über Blanchieren, Färben (Kupfern) und Bleichen werden weiter unten genauere Angaben gemacht werden, da diese Arbeiten zumeist für die einzelnen Produkte individuell sind. Einfüllen in Dosen und Gläser. Dosen für Früchtekonserven sind mit wenigen Ausnahmen verniert zu nehmen. Als Aufguß dient eine dünne Zuckerlösung, die bei gefärbten Früchten einen Farbzusatz, bei gebleichten einen Citronensäurezusatz erhält. Das Verschließen bietet gegenüber den Gemüsekonservendosen nichts Neues. Neben den Dosen kommen für Früchtekonserven in größerem Maßstabe Gläser zur Anwendung. Der Verschluß wird, falls es sich nicht um Einzelhandverschlüsse handelt, durch Maschinen besorgt. Hierbei wird der Verschlußdeckel aus verniertem Weißblech auf einen den oberen Rand des Glases bedeckenden elastischen Gummiring fest aufgedrückt und durch einen Blechstreifen, der um einen Glaswulst gefalzt wird, dauernd in dieser Lage festgehalten. Sterilisieren. Kompottfrüchte in Dosen und Gläsern werden am besten im offenen Wasserbade sterilisiert, d. h. bei 100°. Hierzu kann der geöffnete Autoklav Verwendung finden oder besondere Sterilisier-Wasserbäder, die durch Dampfschlangen geheizt werden. Der Sterilisationsvorgang im offenen Wasserbade geht so vor sich, daß die Dosen oder Gläser mit kaltem Wasser in den Kessel kommen. Nun erst wird das Wasser bis zum Kochen erhitzt und bestimmte Zeit auf Kochtemperatur gehalten. Nur durch Dampf

von 100° sterilisiert man im „Dunstschrank". Dies ist ein völlig schließbarer doppelwandiger Schrank, durch den dauernd Dampf hindurchgeleitet wird. Nach dem Sterilisieren sind besonders die Gläser langsam abzukühlen.

Spezielle Fabrikationsmethoden.

Stachelbeeren. Verwendung finden die unreifen, grünen Früchte in Größen von $7\frac{1}{2}$–12 *mm* Durchmesser; sie werden am besten in 3 Größen sortiert. Das sorgfältige Putzen ist wichtig und wird durch die Putzmaschinen besorgt. Sie werden in diesen durch Schmirgelscheiben abgeschliffen. Nach dem Putzen werden sie gestichelt, um ein Platzen zu vermeiden und eine spätere volle Form zu erhalten. Wird die Erhaltung der grünen Farbe nicht verlangt, so werden die Früchte roh in vernierte Dosen stramm gepackt, mit 25–30%iger Zuckerlösung aufgefüllt, verschlossen und folgendermaßen sterilisiert:

½-N-Dosen bei 100° (offenes Wasserbad) 20′, 1-N-Dosen bei 100° (offenes Wasserbad) 25′.

Soll die grüne Farbe erhalten werden, so werden die vorbereiteten Früchte 5′ in einer auf 75° erwärmten Lösung von 10 *g* Kupfersulfat, 7,5 *g* Kaliumbisulfat in 40 *l* Wasser blanchiert. Nach diesem Kupferprozeß wird gut gespült, locker in Dosen oder Gläser gepackt und weiter wie vorher verfahren.

Erdbeeren. Von großer Wichtigkeit ist hier zunächst die Auswahl eines geeigneten Rohmaterials, da sich bei weitem nicht alle Erdbeeren zum Konservieren eignen. Die einfachste Art der Konservierung ist die, gewaschene und entstielte Erdbeeren direkt in die vernierten Dosen oder Gläser zu packen und mit 20%iger heißer Zuckerlösung zu übergießen. Nach dem Stehen über Nacht wird der durch das Zusammenfallen der Früchte entstandene Raum durch andere vorbehandelte Früchte ausgeglichen und die verschlossenen Dosen folgendermaßen sterilisiert:

½-N-Dosen bei 100° (offenes Wasserbad) 18′, 1-N-Dosen bei 100° (offenes Wasserbad) 20′.

Sollten die Früchte bei dieser Fabrikationsmethode gefärbt werden, so verwendet man statt der einfachen Zuckerlösung eine solche, die mit 10 *g* Erdbeerrot auf 10 *l* gefärbt ist. Für Großbetrieb modifiziert man die Methode dahin, daß man die Früchte in flachen Emailleschalen, sog. „Früchtepfannen", in heißer gefärbter Zuckerlösung ziehen läßt und dann erst in Dosen packt.

Kirschen. Diese werden entstielt, gewaschen und vermittels der Entsteinmaschine entsteint. Mit Ausnahme ganz dunkel gefärbter Süß- und Sauerkirschen geben die meisten Kirschensorten bei der Konservierung nur mißfarbige Produkte und werden daher gefärbt. Dann werden die Kirschen in Dosen oder Gläser gepackt, mit schwach rot gefärbter 15–20%iger Zuckerlösung übergossen und nach dem Verschließen folgendermaßen sterilisiert:

½-N-Dosen bei 100° 15′, 1-N-Dosen bei 100° 20′.

Da die völlige Durchfärbung der Früchte erst nach 3—4 Wochen beendigt ist, muß die Ware solange vom Versand zurückbehalten werden.

Birnen. Birnen werden weiß oder rot gefärbt konserviert. Besonders zum Weißkonservieren eignen sich nicht alle Sorten, da sie sich bei der Vorbehandlung schon unangenehm verfärben. Die Früchte werden vermittels der Schälmaschine sauber geschält, nachgeputzt, gleichmäßig halbiert und mit einem Birnenausbohrlöffel vom Kerngehäuse befreit. Darauf kommen für die helle Konserve die Fruchtteile sofort in eine Alaunlösung, die auf 10 *l* 50 *g* Alaun enthält. Nach einigem Liegen werden die Fruchtteile gut gespült und in einer Lösung von 10 *g* Citronensäure in 30 *l* Wasser blanchiert, bis die Früchte beim Anstechen „von der Nadel" fallen. Zarte Birnen brauchen nicht blanchiert zu werden. Nach dem Abschrecken in kaltem Wasser kommen die Fruchtteile in vernierte Dosen oder Gläser und werden mit 20%iger Zuckerlösung aufgefüllt. Die Sterilisationszeiten sind folgende:

½-N-Dosen bei 100° 20′, 1-N-Dosen bei 100° 25′.

Nach einer etwas anderen Methode wird schwefligsaures Natrium zum Bleichen benutzt; es resultieren sehr helle Früchte. Sehr sorgfältiges Auswässern ist hierbei Bedingung.

Zur Erzeugung einer roten Ware werden die Fruchtteile, wie vorher beschrieben, vorbehandelt, dann aber anstatt in Citronensäurelösung in einem Farbstoffwasser, das auf 50 *l* 20 *g* Farbstoff (Birnenrot) enthält, bei 80–90° so lange blanchiert, bis etwa nach 30′ die Birnenteile gleichmäßig gefärbt sind.

Pflaumen (Zwetschen). Es wird unterschieden in Ware mit Stein und ohne Stein. Feste mittelreife Pflaumen werden zunächst gewaschen und dann in Maschinen entsteint, wobei die Früchte gleichzeitig in 2 Hälften geteilt werden. Nun kommen die Fruchthälften in große Holzbottiche, wo sie mit Wasser von 30–40° 10′ lang übergossen werden. Zarte Früchte werden nicht vorbehandelt. Die so vorbehandelten Früchte werden dann in Dosen oder Gläser gepackt und mit 20%iger kalter Zuckerlösung, die vorteilhaft noch einen Zusatz von 10–15% Stärkesirup erhält, übergossen. Nach dem Verschließen wird sterilisiert, u. zw.: 1-N-Dose bei 100° 22′, ½-N-Dose 17′.

Für ganze Frucht mit Stein läßt man die geputzten, gewaschenen und gegebenenfalls gestichelten Früchte 20–30′ in Wasser von 50–60° ziehen und verfährt im übrigen wie voher; die Sterilisationszeiten sind 2–3′ länger zu nehmen. Auch hier behandelt man zarte Früchte nicht vor.

Ähnlich wie Pflaumen werden Aprikosen, Pfirsiche, Reineclauden, Mirabellen u. s. w. konserviert. Gemischte Kompottfrüchte nennt man Melange (Fruchtsalate).

Früchte in Dickzucker. Hierunter versteht man Früchte, die derartig mit Zucker angereichert sind, daß sie sich ohne weiteres an der freien Luft halten; die Produkte werden auch „glasierte Früchte" oder „Sukkadeobst" genannt. Ihre Fabrikation ist ziemlich umständlich und geht in der Hauptsache so vor sich, daß die sorgsam blanchierten Früchte mit heißer Zuckerlösung übergossen werden; diese Bearbeitungsweise wird von 2 zu 2 Tagen wiederholt. Die mit Zuckerlösung vollgesogenen Fruchtstücke bewahrt man entweder in Gläsern auf und überschichtet sie mit dicker Zuckerlösung, oder man behandelt sie weiter zum Schluß meist mit Stärkezuckerlösung (Stärkesirup), bis sie lufttrocken werden. Produkte dieser Art sind unter anderen blaue Pflaumen, Citronat

Orangeat, glasierte Ananasscheiben, glasierte Kirschen und glasierte Erdbeeren; sie finden als Belegfrüchte für Kuchen und Torten Verwendung. Durch Anwendung besonderer Apparaturen (Druckkessel) kann der Vorgang beschleunigt werden.

Früchte in anderer Zubereitung Hierunter sollen erwahnt werden Fruchte in Alkohol (Rum, Arrak), Essig und Senf (Mustarda).

II. Marmeladen und ähnliche Produkte.

Marmeladen sind zerkleinerte und mit Zucker und *konz.* Pektinen derartig eingekochte Fruchtmassen, daß ein Erzeugnis von zäher, schnittiger und streichfähiger Konsistenz entsteht. Gewöhnlich werden hierzu Frucht und Zucker zu gleichen Teilen genommen, bewußt wird aber zuweilen hiervon abgewichen. Aus technischen und wirtschaftlichen Gründen wird neben Rübenzucker bzw. Rohrzucker Stärkezucker (Stärkesirup) verwendet.

Allgemeine technische Hinweise. Zur Bereitung von Qualitätsmarmelade soll nur gutes, gereinigtes, reifes, gesundes Obst Verwendung finden. Angefallenes oder fauliges ist sorgfältig auszulesen. Kann vorhandenes Obst zur Zeit der Ernte nicht sogleich zu Marmalade verarbeitet werden oder soll überhaupt eine Aufbewahrung für die spätere Marmeladenbereitung erfolgen, so wird vorkonserviert, d. h. die zerkochten Massen werden in geeigneter Weise, meist unter Zusatz eines geeigneten Konservierungsmittels, in Fässer oder Glasballons oder auch Zementbottiche gefüllt und unter Luftabschluß kühl aufbewahrt. Als besondere Arbeiten kommen dann in Frage: Vorkochen, Passieren, Fertigkochen, Konservieren.

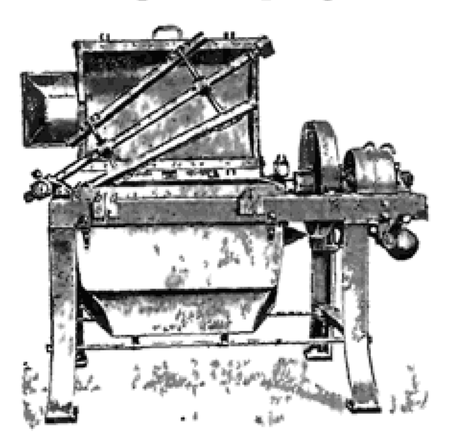


Abb. 280. Passiermaschine der MASCHINENFABRIK KARGES-HAMMER A.-G., Braunschweig.

Vorkochen und Passieren. Das vorbereitete Obst wird zunächst mit oder ohne Wasserzusatz im Dampfkochkessel oder Dampffaß weich gekocht. So entsteht Obstpulp. Darauf kommt es in die „Passiermaschine". Die zahlreichen Konstruktionen beruhen darauf, daß die weichgekochte Masse vermittels rotierender oder hin und her gehender Reibevorrichtungen durch ein metallenes Sieb mit mehr oder weniger großen Löchern gerieben wird; dies hat den doppelten Zweck, eine gleichmäßige Masse zu erzeugen und Kerne, Kerngehäuse und Schalen abzusondern (Abb. 280). So entsteht Obstmark.

Fertigkochen. Die Fruchtmasse (Mark) wird mit Zucker gemischt und im Marmeladenkochkessel bis zur gewünschten „Marmeladenkonsistenz" eingekocht. Diese ist erreicht, wenn eine aus dem Kessel genommene und auf einen kalten Probierteller gesetzte Probe nach dem Erkalten nicht mehr fließt, sondern geliert und streichbare Konsistenz annimmt. Die gewöhnlichen Marmeladekesseln sind den Blanchierkesseln (Abb. 274) ähnlich, aber flacher gebaut.

Moderne große Anlagen bevorzugen mit Rührwerk versehene Vakuumapparate, in denen man auf leichte Weise ein aromatisches und helles Produkt erzielt.

Die moderne Fabrikation mischt Obstmark oder Pulp mit Zucker, kocht, setzt Pektine (als Extrakt oder mit Zucker vermischtes Pulver) zu und kocht noch kurz nach.

Bei der Massenfabrikation von Marmelade werden die Früchte zunächst auch „roh konserviert" oder das Mark wird vorkonserviert. Dies geschieht durch Zusatz geeigneter Konservierungsmittel (Sulfite, Formiate, Benzoate).

Konservieren. Richtig eingekochte Marmelade ist meist ohne weiteres haltbar, besonders in geschlossenen Gefäßen. Da aber Marmelade zuweilen im Anbruch längere Zeit offen steht, treten durch Luftfeuchtigkeitsniederschläge bedingte oberflächliche Schimmelbildungen ein.

Uber die wichtigsten Produkte sind folgende kurze Angaben zu machen

a) Ohne Pektinzusatz Aprikosenmarmelade 30 *kg* passiertes Aprikosenmark aus frischen oder aufgeweichten getrockneten Fruchten hergestellt, werden mit 30 *kg* Zucker bis zur Marmeladenkonsistenz eingekocht Ein weniger sußes, weit fruher gelierendes Produkt wird durch Einkochen von 30 *kg* Aprikosenmark, 10 *kg* Apfelmark und 30–40 *kg* Zucker erhalten

Apfelmarmelade 20 *kg* passiertes Apfelmark und 10–20 *kg* Zucker werden verkocht

Erdbeermarmelade 100 *kg* Erdbeermark werden mit 50–70 *kg* Zucker verkocht Das Erdbeermark ist aus reifen, aber nicht uberreifen, sehr gut gewaschenen Fruchten ohne Wasser durch Kochen und Passieren zu bereiten Da die Marmelade beim Kochen grau wird, ist sie mit Erdbeerrot zu farben

Himbeermarmelade 100 *kg* frische Himbeeren werden mit 60 *kg* Zucker verkocht diese Marmelade enthalt Kerne Soll eine Marmelade ohne Kerne hergestellt werden, so kocht man zunachst die Himbeeren fur sich, passiert und kocht das Mark mit Zucker fertig Fur Konsum Himbeermarmeladen werden noch folgende Angaben gemacht I 100 *kg* Himbeermark, 40 *kg* Zucker, 25 *kg* Starkesirup, II 60 *kg* Himbeermark 40 *kg* Apfelmark, 65 *kg* Zucker oder eine Komposition von 75% Zucker und 25% Starkesirup Die Konsummarmeladen werden entsprechend deklariert

Orangenmarmelade Die sorgfaltig geschalten und zerdrückten Früchte werden in zugedeckten Kesseln leicht aufgekocht und passiert. Von den Schalen werden 3–5 *cm* lange und $1/2$ *cm* breite Streifen geschnitten 18 *kg* passiertes Mark, 20 *kg* Zucker und 5 *kg* passiertes Apfelmark werden fast fertig gekockt, die Streifen hinzugegeben und nochmals 25–30′ gekocht Nachfarbung ist zuweilen erforderlich

Johannisbeermarmelade Die Beeren mit den Kammen werden im Kessel mit Wasser weich gekocht und passiert 100 *kg* Mark werden mit 60 *kg* Zucker fertig gekocht

b) Mit Pektinzusatz Ganz allgemein wird folgender Arbeitsgang eingeschlagen 74 *kg* Fruchtpulp oder -mark werden mit 30 *kg* Zucker verkocht Hierauf fugt man nochmals 25 *kg* Zucker zu sowie 8 *kg* Pektinextrakt und kocht 3–5′ Die Konfiture oder Marmelade ist dann fertig

Aus den einschlagigen Bestimmungen (Nurnberger Leitsatze) ist zu erwähnen, daß nicht mehr Pektin, als 0 3% *Ca*-Pektat entspricht, vorhanden sein soll, ferner Starkesirup nicht mehr als 12% unter Deklaration, bis 5% ohne Deklaration

Packungen. Man unterscheidet offene Eimerpackungen oder Glaserpackungen, seltener Dosenpackungen In die Eimer werden die Marmeladen heiß eingefüllt und dann zur Abkühlung in einem luftigen Raum erkalten gelassen, damit sich auf der Oberflache keine Feuchtigkeit niederschlagt, erst dann werden die Eimer mit einer Pergamentpapierscheibe, die in Alkohol oder Benzoesaurelosung getaucht ist, bedeckt und verschlossen In Glaser fullt man die Marmelade heiß ein, verschließt sofort und laßt umgekehrt aufgestellt erkalten. Auf diese Weise tritt eine Selbststerilisation der im Glas noch befindlichen Luftmengen ein. Nach anderer Methode werden die Glaser und besonders Dosen nochmals 20′ im Dunstschrank sterilisiert

Fehlfabrikate Alle von den allgemeinen Qualitatsforderungen abweichenden Produkte sind als Fehlprodukte anzusehen Die Qualitatsforderungen erstrecken sich auf Aussehen, Konsistenz, Geruch, Geschmack sowie Haltbarkeit Eine gute Marmelade soll auch in angebrochenem Zustande längere Zeit haltbar sein, d h weder garen noch schimmeln Geschmack und Farbton sollen sich ebenfalls nicht verandern

Unter Konfituren (Jams) versteht man Fruchtkonserven marmeladenahnlicher Beschaffenheit, die in einer gleichmaßigen Grundmasse noch mehr oder weniger erhaltene Fruchte oder Fruchteile zeigen. Die Fabrikation geht so vor sich, daß die Halfte der einzukochenden Fruchte weich gekocht und passiert wird, der andere Teil nur weich gekocht, aber nicht passiert und nur leicht zerkleinert und beide Teile zusammen dann mit Zucker bzw Starkesirup fertiggekocht werden Zu erwahnen sind von diesen Produkten Aprikosenjam, Stachelbeerjam, Orangenjam, Himbeer-, Erdbeer-, Kirschen- und Johannisbeerkonfituren

Den Konfituren ahnliche Produkte sind die Fruchtmuse, zu denen besonders Pflaumenmus (Zwetschenmus), Preiselbeerkompott und Apfelmus zu rechnen sind Bei Pflaumenmus werden die Früchte, nur entsteint, mit oder ohne Zuckerzusatz bis zur richtigen Konsistenz verkocht, es bleiben also die Schalen in dem Produkt Werden die Schalen durch Passieren entfernt, so entstehen marmeladeahnliche Produkte Preiselbeeren werden mit Zucker in den mit Ruhrwerk versehenen Kochkesseln verkocht Zu den Fruchtmusen gehört ferner das sonst zu den Kompotten gerechnete Apfelmus. Die halbierten Apfel werden mit Wasser weichgekocht, passiert, das erhaltene Mark mit Zucker gesußt und in Dosen sterilisiert Therapeutisch verwertete Muse s. Galenische Präparate, Bd V, 450

Unter Gelees und Obstkrauten versteht man mit Zucker eingedickte Fruchtsäfte, die ebenfalls unter die Obstkonservenprodukte zu rechnen sind. Das Gelieren erfolgt bei einem gewissen Eindickungsstadium durch das Pektin. Gelees werden auch neuerdings mit Zusatz von Pektinextrakten in großem Maßstabe hergestellt. Von den Gelees sind zu erwähnen: Apfelgelee, Quittengelee, Himbergelee, Erdbeer- und Kirschengelee. Treibt man das Eindicken über den Gelierungspunkt hinaus, so verliert das Pektin mehr oder weniger seine gelierenden Fähigkeiten, und es entstehen Produkte eigentümlicher sirupartiger Konsistenz, die sog. Obstkraute; die wichtigsten Produkte dieser Art sind Apfel- und Birnenkraut, ferner Rübenkraut aus Zuckerrüben.

III. Dörrobst.

Die Fabrikation lehnt sich an die der Dörrgemüse an. Man trocknet die Früchte oder Fruchteile mit oder ohne besondere Vorbereitung an Luft und Sonne oder in den unter „Dörrgemüsen" beschriebenen Vorrichtungen. Die Sortenwahl ist bei der Bereitung von Dörrobst besonders wichtig, da sich nur geeignete Sorten auf ein brauchbares Fabrikat verarbeiten lassen. Da Kernobst muß gut reif sein und sich leicht schälen lassen. Saures Obst gibt ein nicht sehr ansehnliches, aber wohlschmeckendes Produkt, während rein süßes zäh und lederartig kocht. Die Steinobstfrüchte, namentlich die Pflaumen (Zwetschen), sollen möglichst reif, fast überreif verwendet werden. Über die wichtigsten Produkte sind noch folgende besondere Angaben zu machen.

Äpfel. Die Früchte werden mit der Maschine geschält, das Kerngehäuse ausgebohrt, und in gleichmäßige Scheiben von 5–7 *mm* Dicke zerschnitten. Es sind geeignete Maschinen gebaut worden, die die Früchte zugleich schälen und in Scheiben schneiden. Die Apfelscheiben werden auf Horden geschichtet und zur Erhaltung der hellen Farbe leicht geschwefelt. Das Schwefeln kann durch kurzes Einlegen in eine Lösung von Calciumbisulfit ersetzt werden. Die Dörrzeiten hangen vom Reifegrad, der Dicke und Größe der Ringe und vom Feuchtigkeitsgehalt ab. Sobald die Scheiben beim Zerreißen kein saftiges Fleisch mehr zeigen, ist der Dörrprozeß beendigt. 100 *kg* Äpfel ergeben im allgemeinen 10–12 *kg* Trockenware

Birnen. Die Früchte werden nach dem Schälen 2–4mal lang geteilt und Kelch und Kerngehäuse entfernt. Die Fruchteile werden entweder roh oder vorher gedämpft gedörrt; sie beanspruchen eine längere Dörrzeit als Äpfel. Der Dörrprozeß ist beendet, wenn sich im Innern der Fruchtteile kein frisches Fruchtfleisch mehr findet. 100 *kg* Birnen liefern 13–16 *kg* Trockenware.

Kirschen. Kirschen trocknen langsam und geben nur bei langsamer Trocknung ein gutes gleichmäßiges Fabrikat. Das Dörren wird beschleunigt, wenn man die Früchte zunächst welken laßt. Schwarze Kirschensorten liefern eine besonders schöne Ware. 100 *kg* Kirschen geben 25–28 *kg* Trockengut.

Aprikosen. Die Früchte können mit oder ohne Haut gedörrt werden. Sie werden halbiert, entsteint und mit der Schalenseite nebeneinander auf die Horden gelegt. Zur Gewinnung hautfreier Früchte taucht man diese zunächst einige Minuten in kochendes Wasser und wieder in kaltes und zieht nun die Haut leichter herunter. Aprikosen, besonders die enthäuteten, müssen bei möglichst niedriger Temperatur gedörrt werden. 100 *kg* Früchte ergeben 10–12 *kg* Dörrprodukt.

Pflaumen (Zwetschen). Sie werden entstielt und mit der Spitze nach unten auf die Horden gebracht. Vorteilhaft ist es, die Früchte in geeigneten Öfen vorzuwärmen oder, noch besser, zu dämpfen. Nach einer andern Methode werden die in 3 Größen sortierten Früchte zur Entfernung des auf der Fruchtschale befindlichen Wachsüberzugs ½′ in heißer Pottaschelösung (0,7%ig) gebrüht, mit kaltem Wasser nachgespült und dann erst gedörrt. 100 *kg* frische Früchte liefern 30–32 *kg* Dörrware. In Ländern mit großer Pflaumenproduktion (Serbien, Bosnien) trocknet man die Früchte in primitiver Weise in Backöfen oder an der Luft.

Prünellen. Es sind dies Pflaumen oder Zwetschen, die ohne Schale und Stein getrocknet und dabei flachgedrückt wurden. Am besten eignen sich zu der Fabrikation Mirabellen.

Eine besondere Art des getrockneten Obstes sind die Obstpasten. Man versteht hierunter gezuckertes, in Tafeln gedörrtes Obstmark. Zu erwähnen sind hier ferner noch die verschiedenen Arten getrockneter Weintrauben, wie Rosinen, Sultaninen und Korinthen, auch getrocknete Feigen und Datteln. Für Aufbewahrung und Verpackung gilt das unter Dörrgemüse Gesagte.

3. Fleischkonservierung. Je nachdem es sich um die Herstellung bedingt haltbarer oder unbedingt haltbarer Ware handelt, wird verschieden verfahren.

I. Bedingt haltbare Produkte. Zu ihrer Gewinnung dient das Kühlen, Salzen und Räuchern und in geringem Umfange das Trocknen.

Kühlen. Die Kälte wird zur praktischen, aber nur vorübergehenden Konservierung des Fleisches weitgehend ausgenutzt. Es dienen hierzu sog. Kühlräume, d. h. Kammern oder Baulichkeiten, die durch Kühlanlagen gekühlt werden. Geeignet

ist nur trockene Kälte (0 bis $+4^0$); in den Kühlräumen muß außerdem eine gute Lufterneuerung bzw. Zirkulation stattfinden. Die Luft soll höchstens 75% relative Feuchtigkeit besitzen. Über die besonderen Einrichtungen von Kühlräumen, Kühlwagen, Kühlschiffen und Kältemaschinen s. Bd. VI, 387. Von besonderer Wichtigkeit ist die Kältekonservierung für die Einführung frischen Fleisches aus Amerika und Australien geworden; Kühlschiffe, Kühlwagen und Kühlräume lösen einander der Reihe nach hier ab.

Das Aufbewahren des Fleisches auf Eis oder in einem durch Eis gekühlten Schrank oder Raum ist für längere Konservierung nicht geeignet, da die Luft hierbei zu viel Feuchtigkeit enthält. Gekühltes Fleisch ist nur so lange haltbar, als es im Kühlraum verbleibt, und nimmt außerhalb des Kühlraums wieder die Eigenschaften frischen Fleisches an.

Salzen und Räuchern. Die fabrikmäßige Herstellung gesalzener und geräucherter bzw. gepökelter Fleischwaren gehört zwar zur eigentlichen Dauerwarenfabrikation, wird aber im Fleischereigewerbe getrennt von der eigentlichen Konservenindustrie vorgenommen. Es genügen deshalb hierfür kurze Angaben.

Die wichtigsten Produkte sind Pökelfleisch, Schinken und Wurstwaren Durch Einsalzen mit Kochsalz (mit Zucker- oder Salpeterzusatz) wird zunächst dem Fleisch Wasser entzogen, zugleich bildet sich die Salzlake. Nur wenn die Konzentration der Lake 15% beträgt, werden nach Serkowski und Tomczak wirklich konservierende Wirkungen erzielt, während Stadler schon 8–10% für ausreichend bezeichnet. Das Pökeln bedingt besonders bei Gegenwart von Salpeter eine Rötung des Fleisches. Zur Beschleunigung der Pökelwirkung wird die Lake vermittels Pökelspritzen in das Fleischinnere eingeführt. Eine derartige Vorrichtung nach Adtorf zeigt Abb. 281. Wird das Fleisch mit weniger Salz behandelt bzw. geschieht dies aus geschmacklichen Gründen bei Wurstwaren, so ist zur Erzielung einer längeren Haltbarkeit ein Räuchern erforderlich. Die im Rauch von Laubholz vorkommenden Phenole, Formaldehyd und Essigsäure sind es vorzugsweise, die in das Fleisch eindringen und so eine konservierende Wirkung hervorrufen. Zur Räucherung dienen besondere Räuchertürme; Abb. 282 zeigt eine Kombination der westfälischen, braunschweigischen bzw. thüringischen Bauart. Um Räucherwaren noch weiter zu konservieren, besonders um durch Luftabschluß ein Austrocknen zu verhindern, werden sie mit einer Paraffin-Harzschicht, die unter dem Namen Jelamasse vertrieben wird, überzogen

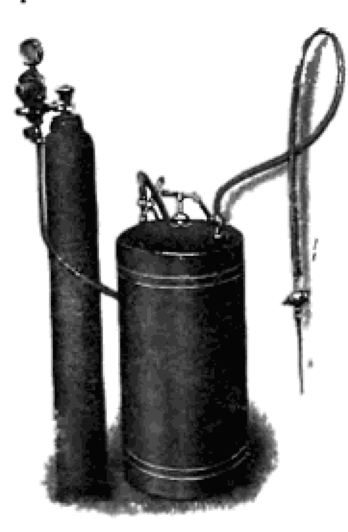


Abb. 281.
Pokelapparat von R. Heike, Hohenschönhausen-Berlin.

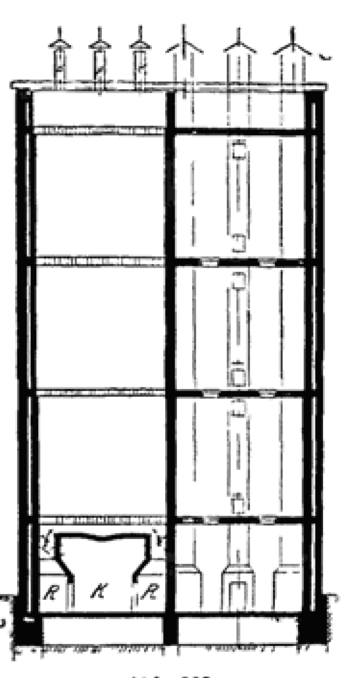


Abb. 282.
Räucherturm von R. Heike, Hohenschönhausen-Berlin.

Trocknen. Das Trocknen des Fleisches hat die Bedeutung wie bei Gemüse und Obst nicht erlangt und spielt nur eine untergeordnete Rolle zur Herstellung trockener Suppen, Suppenwürfel und Suppenmehle. In Südamerika dagegen werden noch heute große Mengen an der Luft getrockneten Fleisches hergestellt.

II. Unbedingt haltbare Produkte in Dosen (eigentliche Fleischkonserven). Folgende Grundsätze lassen sich für die Fabrikation von Fleischkonserven in Dosen aufstellen:

1. Das Schlachtvieh muß einige Tage vor dem Schlachten, besonders wenn es einen Transport durchgemacht hat, völlige Ruhe haben, damit gebildete Ermüdungstoxine wieder resorbiert werden. 2. Fleisch von Tieren, die eine akute Krankheit haben, darf ebensowenig verarbeitet werden wie solches von Tieren mit chronischen Affektionen. 3. Für die Fleischkonservierung eignen sich nur junge Tiere von bestem Futterungszustand. 4. Das Vieh ist möglichst sauber zu schlachten und das Fleisch nach dem Abkühlen sofort zu verarbeiten oder sachgemäß in Kühlräumen aufzubewahren. 5. Das in Viertel geteilte Schlachttier soll an einem kühlen Ort der Einwirkung trockener Luft ausgesetzt werden. 6. Die leeren Konservendosen sind vor der Verwendung mit heißer Sodalösung zu waschen. 7. Die Bouillon soll heiß aufgegossen werden. 8. Zu stramme Packung ist zu vermeiden.

Im allgemeinen ist die Herstellung der Fleischkonserven denen der Gemüsekonserven verwandt. Die Abweichungen ergeben sich bei der Besprechung der wichtigsten Produkte.

Rindfleischkonserven. Nach dem Zerlegen der Rinder in große Stücke ist das Fleisch sorgfältig von den Sehnen, Fett sowie den Bindehäuten zu befreien und in gleichmäßig große Stücke von 2–3 *kg* zu zerschneiden. Die erhaltenen Knochen werden inzwischen unter Zugabe von entsprechend Wasser einige Stunden gekocht. Die erhaltene Knochenbrühe wird nach dem Durchseihen beim Vorkochen des Fleisches mit verwendet, auch dient sie als Aufgußflüssigkeit. Die Fleischstücke werden im Vorkochkessel unter Zugabe von so viel Knochenbrühe, daß das Fleisch überdeckt ist, etwa 1½ᵘ vorgekocht. Das Vorkochen hat so lange zu erfolgen, bis beim Zerschneiden das Fleisch gleichmäßig rotgrau ist. Darnach kommen die Fleischstücke zum Abkühlen auf die Kühltafel, werden dann mit der Hand oder Maschinen in gleichmäßige kleinere Stücke geschnitten und in die Dosen gepackt. Als Aufguß wird die kräftig gesalzene Brühe, die außerdem noch Gewürzzutaten erhalten kann, benutzt. Neuerdings wird das Fleisch, mit Salz und Gewürz gemischt, roh in die Dosen gepackt.

Nach dem sofortigen Verschließen wird sterilisiert. Die Sterilisationsdaten sind folgende:

¼-N-Dosen bei 118° 40′; ½-N-Dosen bei 118° 50′; 1-N-Dosen bei 121° 60′, bzw. 90′ bei 2½-N-Dosen. — Von großer Wichtigkeit ist das langsame Ansteigen der Temperatur; dieses ist je nach Dosengrößen mit 8–25′ besonders zu berechnen. Für das Fallen der Temperatur sind 10–15′ anzusetzen. Nach dem Sterilisieren ist sofort in kaltem Wasser zu kühlen.

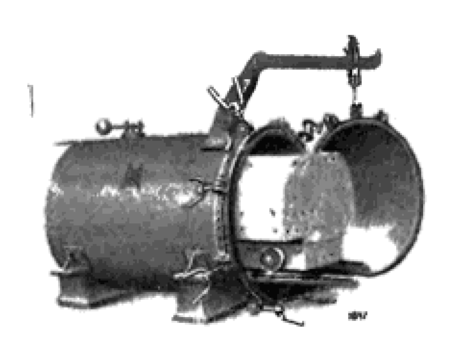
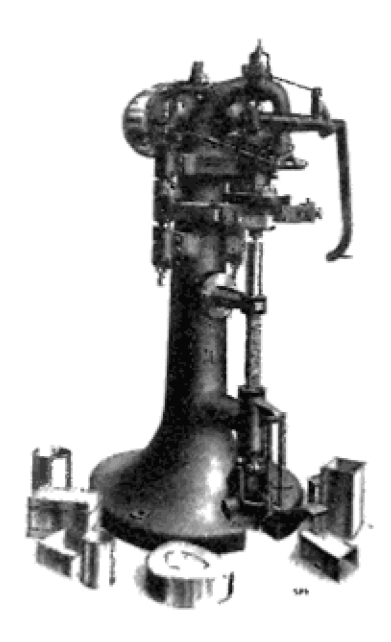


Abb. 283. Liegender Autoklav von R. HEIKE, Hohenschonhausen-Berlin.

Zur Sterilisation von Fleischkonserven werden besonders in Amerika mit Vorliebe liegende Autoklaven (Abb. 283) gebraucht.

Das Kraftfleisch (Corned beef) wird aus gepökeltem, fein zerteiltem Rindfleisch mit Gelatinezusatz hergestellt und in 4eckigen konischen Dosen konserviert, die ein späteres Herausnehmen der unzerteilten Masse gestatten. Zum Verschließen sind besonders konstruierte Verschlußmaschinen nötig (Abb. 284); die Verschlußrollen sind hierbei beweglich angeordnet, so daß die Dose stillsteht.

Schweinefleischkonserven. Die Herstellung erfolgt analog der der Rindfleischkonserven. Eine wichtige Schweinefleischkonserve sind ferner die Dosenschinken. Sie werden roh oder vorgekocht in runde oder längliche Dosen gepackt, verschlossen und sterilisiert. Hierbei wird vielfach durch besondere Apparate zunächst den Dosen die Luft entzogen und dann im Vakuum verlötet. Moderne Evakuierungsanlagen stellten besonders CLEMENS & VOGL in Braunschweig her (Abb. 285).



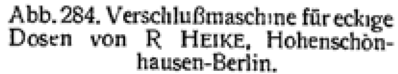


Abb. 284. Verschlußmaschine für eckige Dosen von R. HEIKE, Hohenschönhausen-Berlin.

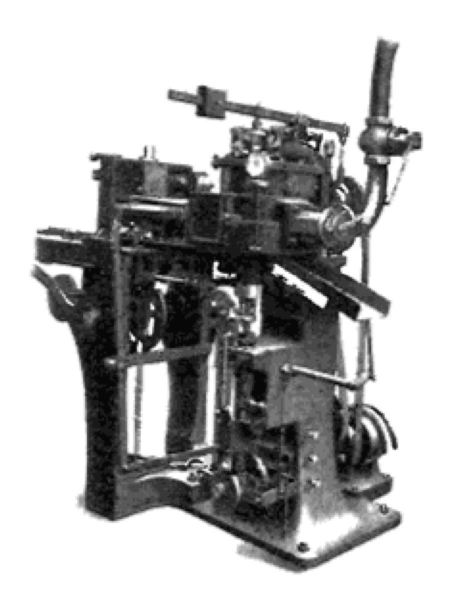


Abb. 285. Evakuierungs- und Lötmaschine von CLEMENS & VOGL, Braunschweig.

Fleischkonserven mit Beilagen, speisefertig. Die zur Verwendung kommenden Gemüsebeilagen werden zunächst getrennt von dem Fleisch zubereitet und kommen erst in der Dose mit dem Fleisch zusammen. Derartige Zusammenstellungen sind Rindfleich mit Weißkohl und Kartoffeln, mit Karotten und Kartoffeln, mit Wirsingkohl, mit Rotkohl, mit Spinat, ferner Schweinefleisch mit weißen Bohnen, Erbsenbrei oder Sauerkraut. Die Zusammenstellungen sind speisefertig, brauchen also nur erwärmt, d. h. mundgerecht gemacht zu werden. Hier seien auch die heizbaren Konservendosen erwähnt, die mit oder ohne Flammenwirkung die speisefertigen Konserven mundgerecht anwärmen. Die sog. Luftschifferkonserve hat einen mit ungelöschtem Kalk gefüllten Blechmantel; dieser wird zum Gebrauch an verschiedenen Seiten angestochen und dann in ein Gefäß mit Wasser gesetzt. Gewöhnlich ist unter den Dosen ein flacher Teller, der mit einer Heizmasse gefüllt ist (benzin- oder spiritusgetränkte Watte, Hartspiritus, s. S. 121) und entweder ganz losgelöst oder nur angestochen und angezündet wird.

Wurstkonserven. Es wird unterschieden zwischen Wurst ohne Darm in Dosen und mit Darm in Dosen. Bei ersteren wird die Wurstmasse direkt in die Dosen gefüllt und nach dem Verschließen der Dosen sterilisiert; die Masse ist streichfähig. Frischwürste im Darm werden in längliche Dosen gebracht und vorsichtig bei Temperaturen von 101—105° sterilisiert, damit der Darm nicht platzt. Die wichtigste hierhergehörige Konserve sind Siedewürstchen in Dosen. Die aus Kalbfleisch unter Zusatz von Schweinefleisch hergestellte Wurstmasse wird in ganz dünne Därme gefüllt, die Würstchen geräuchert, diese dann zu 4—50 Paaren mit Salzwasser in Dosen gebracht und sterilisiert.

Zu den Fleischkonserven sind noch zu rechnen die Pasteten, d. h. stark fetthaltige Fleisch- oder Fleischteilzubereitungen, z. B. Gänseleberpastete. In weiterem Sinne ist Fleischextrakt (s. Bd. IV, 364) zu den Fleischkonserven oder besser Fleischbrühkonserven zu rechnen.

Fehlfabrikate. Bei Pökel- oder Räucherwaren wird der beabsichtigte Erfolg zuweilen nicht erzielt, indem die Salzungsröte ausbleibt oder (bei Würsten) zunächst eintritt und dann wieder verschwindet. Die Gründe sind bakterieller Natur und nicht völlig klargestellt. Bei Dosenkonserven sind die Bombagen gefürchtet, da nicht nur ein Verderben, sondern die Bildung giftiger Fäulnisstoffe (Ptomaine) eintritt. Im übrigen ist auf das bei Gemüsekonserven Gesagte zu verweisen.

4. Fischkonservierung. Auch hier ist die Arbeitsweise verschieden, je nach dem bedingt haltbare oder unbedingt haltbare Waren hergestellt werden sollen.

I Bedingt haltbare Produkte.

Kühlen. Fische können durch Packen in Eis konserviert und in diesem Zustande verschickt werden. Nach neueren Methoden läßt man die ganzen Fische gefrieren, z. B. durch Eintauchen in unterkühlte Salzlösung. Im übrigen ergeben sich in der Kältekonservierung von Fischfleisch gegenüber dem Fleisch der Warmblütler keine wesentlichen Unterschiede.

Salzen und Räuchern. Wie das Fleisch der Warmblütler, so läßt sich auch Fischfleisch durch einfaches Salzen konservieren. Die Salzung wirkt auf das Fischfleisch besonders stark wasserentziehend, zumal das Fischfleisch wasserreicher als das der Warmblütler ist. Bei längerer Einwirkung von Salz wird Fischfleisch ungünstig beeinflußt und schließlich ungenießbar. Das bekannteste und wichtigste Fischsalzungsprodukt ist der Hering. Die Fische werden sofort nach dem Fangen gekehlt, d. h. durch einen Schnitt Kiemen, Darm, Leber und Herz herausgerissen, so daß sie verbluten. Darauf erfolgt eine Sortierung in 3 Größen. Die Heringe werden schichtweise, mit dem Rücken nach unten, in Tonnen gepackt und mit so viel Salz bestreut, daß sich eine „Lake“ bildet, die über den Fischen steht. Die Tonnen werden dann zugeschlagen und nach einiger Zeit wieder geöffnet, um nachgefüllt werden zu können, da der Inhalt anfänglich etwas zusammensinkt. Die gewöhnlichen Tonnen haben einen Rauminhalt von 113—115 *l*. Das Material ist Eichenholz. Als bestes Salz für die Heringskonservierung gilt St.-Yber-Salz, ferner Linabrenner oder Trapanisalz. Ähnlich wie Heringe werden Sardellen oder Lachse eingesalzen. Zum Räuchern verwendet man entweder frische Fische oder solche, die in einem Pökel durch die Einwirkung des Salzes vorbereitet sind. Der frische Fisch soll durch das Räuchern nicht nur mit den konservierenden Bestandteilen des Rauches durchtränkt werden, sondern auch in den „garen“ Zustand übergehen. Da hierzu eine Wärme von 120—140^0 erforderlich ist, bezeichnet man diese Art der Räucherei als Warmräucherei. Die gesalzenen Fische werden nicht gar geraucht und sollen durch die Räucherung außer der Konservierung Farbe und Geschmack erhalten. Diese Art der Räucherung bezeichnet man als Kalträucherei. Fische, die kalt geräuchert sind, besitzen eine größere Haltbarkeit als solche, die warm geräuchert wurden. Das warme Verfahren dauert je nach der Größe der Fische 2—4^h, das kalte Verfahren bis zu 4 Tagen; als eigentliches Konservierungsverfahren ist somit nur die Kalträucherei aufzufassen. Die wichtigsten der durch Räucherung erzeugten Fischkonserven sind die Bücklinge. Zu ihrer Herstellung werden fette Heringe mittlerer Größe verwendet. Sie werden nach dem Waschen 2—3^h in starke Salzlake gelegt oder nur mit Salz eingerieben. Darauf zieht man sie auf hölzerne oder eiserne Spieße, „Spitten“ genannt, und legt 15—18 solcher Spitten auf Rahmen. Wenn die Fische oberflächlich abgetrocknet sind, kommen sie in den Räucherofen. Auf dem Boden des Räucherofens befindet sich ein mit heller Flamme brennendes Feuer von Erlen-, Buchen- oder Eichenholz. Sind nach 1—2^h die Fische gar, so wird das Feuer durch Holzspäne gedeckt, was eine starke Rauchentwicklung bewirkt, und dies abermals 1—2^h fortgesetzt. Erst nach dem Abkühlen sollen die fertigen Bücklinge in Kisten verpackt werden. Ähnlich wie Bücklinge werden Sprotten, Flundern, geräucherte Aale und Schellfische hergestellt. Verschieden von den Bücklingen sind die geräucherten Heringe. Salzheringe werden zunächst 1—2 Tage ausgewässert und dann 1—3 Tage geräuchert, u. zw. kalt. Der Rauch wird am besten aus Mahagonispänen erzeugt. Ähnlich wird gesalzener Lachs zu Räucherware verarbeitet.

Marinieren. Man nennt marinierte Fische solche, die nach gewisser Vorbereitung in eine mehr oder weniger stark essighaltige Flüssigkeit eingelegt sind.

Das Hauptrohmaterial bildet auch hier wieder der Hering. Von den hauptsächlichsten Produkten ist zunächst der Bismarckhering zu nennen. Zu seiner Herstellung werden frische Heringe zunächst gewaschen und dann entschuppt; durch geeignete Maschinen kann dies gleichzeitig besorgt werden. Darauf wird der von Kopf, Schwanz und Gräten befreite Hering gebürstet, auf 2—3^h in Salzlake und dann in einen salzhaltigen, 5—6%igen Essig gebracht; hierin verbleibt er 2 Tage. Darauf werden die so vorbereiteten Fische lagenweise mit Gewürzen (Zwiebeln, Senf, Pfefferkörnern) in Dosen oder Fässer geschichtet und mit 2,5—3%igem, leicht gesalzenem Essig übergossen. Durch Variationen im Vorbehandeln und in der Aufgußflüssigkeit werden Heringe, besonders kleinere Sorten, in Senfsauce, Champignonsauce, Weinsauce, Tomatensauce, Milchsauce, Mayonnaise u. s. w. hergestellt. Die ebenfalls hierher gehörige Herstellung der russischen Sardinen geschieht aus gesalzenen norwegischen Schneideheringen. Sie werden gewässert und mit stark zwiebelhaltigen Gewürzmischungen geschichtet. Als Aufguß dient eine etwa 4%ige Essiglösung. Rollmops wird aus entgräteten und gewässerten Salzheringen durch Einrollen mit Gewürz und Einlegen in 2—3%igen Essig bereitet. Zur Herstellung von Bratheringen werden frische Heringe entschuppt, 3—4^h in eine Salzlake gelegt, in Paniermehl gewälzt und in Kunstspeisefett gebraten; die hierzu beste Mischung ist Baumwollsamenöl und Talg. Nach dem Braten werden die Fische auf Drahtrahmen gekühlt, in Dosen gepackt und mit 3%igem Essig übergossen.

Zu den marinadenähnlichen Fischkonserven sind die Anchovis und Appetitsild zu rechnen, obwohl Essig zur Konservierung hier nicht verwendet wird. Die Herstellung ist in der Hauptsache so, daß die in gesalzenem Zustande aus Skandinavien importierten Fische gewässert, dann in Fässern mit zahlreichen Gewürzen gemischt und, mit einer schwachen Salzlake übergossen, monatelang eingelagert werden. Darnach werden sie in Dosen oder Gläser umgepackt.

Eine Stellung für sich zwischen den Marinaden und den sterilen Fischkonserven in Dosen nehmen die Geleekonserven ein. Zur Herstellung von Hering in Gelee werden Stücke frischer Heringe zunächst einige Stunden in Salzlake gelegt und dann in schwach angesäuertem, mit Salz und Gewürzen versehenem Wasser weich gekocht. Die abgekühlten Fischstücke werden in Dosen gepackt und mit einer gewürzten und gesäuerten heißen 5—8%igen Gelatinelösung übergossen. Nach dem Erkalten wird nochmals Gelatinelösung aufgegossen und die nunmehr gänzlich gefüllte Dose geschlossen. Die Marinaden und ähnliche Zubereitungen gehören zu den bedingt haltbaren Konserven. Dies ergibt sich schon aus der Herstellungsweise; denn die Produkte sind nicht keimfrei, und die Entwicklung der in ihnen verbliebenen Keime wird durch die Einwirkung von Essig, Salz und Gewürzen sowie durch Luftabschluß (in Dosen, Gelatinegallerte) nur gehemmt, nicht unterbunden. Während der kalten Jahreszeit beträgt die Haltbarkeit der Marinaden 2—3 Monate, im Sommer bei kühler Lagerung ebensoviele Wochen.

Trocknen. Die wichtigsten Fischtrockenkonserven sind Klippfisch und Stockfisch. Diese Produkte werden hauptsächlich in den nordischen Ländern hergestellt, wo die reine, stets in Bewegung befindliche Luft am besten zum Trocknen geeignet ist. Der an der Luft hartgetrocknete Seefisch, welcher einfach aufgeschnitten, ohne Kopf und Eingeweide auf einen Stock gespannt wird, heißt Stockfisch. Da zum Gelingen des Trockenprozesses die Keimfreiheit der Luft ein wesentlicher Faktor ist, so gelang es nicht, in dem südlicher gelegenen Innenland die Trocknung zu bewerkstelligen. Man bevorzugt deshalb dort ein anderes Konservierungsverfahren, indem man das frische, breitgeschnittene und flach ausgebreitete Fischfleisch zunächst in Salzlake legt und dann trocknet. Diese Art von Trockenfisch heißt Klippfisch oder auch Bergener Fisch, da sein Hauptmarkt Bergen ist. Nach Art und Güte hat der Klippfisch verschiedene Handelssorten. Man trocknet Dorsch, Langfisch, Schellfisch, Brosmen, Seelachs u. a.

II. Unbedingt haltbare Produkte.

Sterilisation in Dosen. Ähnlich den Fleischstücken können auch Fischstücke durch Verschließen in Dosen und Sterilisieren konserviert werden. Diese Fabrikation hat insofern Schwierigkeiten, als der Fisch beim Sterilisieren leicht zu weich wird und zerfällt. Er wird daher nur schwach gedämpft, am besten roh in die Dosen gepackt, mit geeigneter Aufgußbrühe, die wiederum vorteilhaft etwas Gelatine enthält, übergossen und nach dem Verschließen bei Temperaturen nicht über 105° sterilisiert.

Zur Herstellung von Ölsardinen wird die Sardine in ganz frischem Zustande verwendet. Die von Kopf und Schwanz befreiten Fischchen werden zunächst in Salzlake gelegt, dann in Salzwasser leicht gekocht und nach dem Abtropfenlassen in heißer Luft gebacken. Darauf werden sie in flache Dosen gepackt und mit bestem Olivenöl übergossen. Die meist verlöteten Dosen werden nun sterilisiert. Ähnlich werden geräucherte Sprotten in Öl konserviert. Lachs in Dosen wird vorzugsweise in Canada und an der Westküste der Vereinigten Staaten von Amerika hergestellt. Die Lachsstücke werden zunächst einige Zeit in einer Salzlake belassen, dann durch Maschinen in gleichmäßige kleinere Stücke zerteilt, in Dosen gepackt und sterilisiert. Eine besonders in Norwegen hergestellte Fischkonserve sind die Fischklöße. Fischfleisch wird durch den Fleischwolf getrieben, unter Zusatz von Mehl und Gewürzen (Muskatnuß) zu runden oder länglichen Klößen geformt und diese dann in Salzwasser gekocht. Die Klöße werden in Dosen gepackt, mit Salzwasser übergossen und nach dem Verschließen der Dose sterilisiert.

Den eigentlichen Fischkonserven schließen sich die haltbaren Produkte aus Fischteilen oder von Krebstieren an. Folgende Produkte beanspruchen eine Erwähnung.

Kaviar. Dies ist die Bezeichnung für den Rogen verschiedener Störarten. Der Rogen wird zunächst mit dünnen Weidenruten locker geschlagen, dann sanft durch ein Sieb getrieben. Darnach wird er gesalzen und zuweilen, besonders in Rußland, für den Export mit geringen Mengen Formalin oder Hexamethylentetramin konserviert. Verpackt wird der Kaviar in Blechdosen von 1,6 *kg* Inhalt, die zu 54 Stück in Fässern mit Eis eingelegt werden.

Krabben. Die an Bord der Fangschiffe bereits in Salzwasser abgekochten Krabben werden an Land entschält und mit Borsäure eingepudert oder in einer leichten Borsäurelösung gewaschen. Darauf packt man sie in mit Pergamentpapier ausgelegte Dosen und sterilisiert die verschlossenen Dosen 20—30 Minuten im offenen Wasserbade. Der Borsäurezusatz beträgt je nach der Jahreszeit 0,5—1,0 %. Die Krabbenkonservenindustrie hat sich schon lange bemüht, ein borsäurefreies Konservierungsverfahren ausfindig zu machen; diese Bemühungen können bis heute als ungelöst bezeichnet werden. Man hat zwar gelernt, haltbare Krabbenkonserven ohne Borsäure herzustellen, aber die Ware ist in der Qualität von minderer Beschaffenheit. Das bekannteste borsäurefreie Verfahren ist das von BUTTENBERG. Hierbei wird neben reichlichem Salzzusatz gleichzeitig Weinsäure verwendet. Um so ein haltbares Produkt zu bekommen, ist aber eine fraktionierte Sterilisation nötig, die in der Weise ausgeführt wird, daß man die fertigen Dosen an 3 aufeinanderfolgenden Tagen jedesmal 30′ im offenenen Wasserbade bei 100° sterilisiert. Das Produkt erhält auf diese Weise leicht einen strohigen Geschmack und verliert Farbe und Aroma.

Zur Herstellung von Hummerkonserven werden die entschälten Scheren und Schwänze vorgekocht, in Dosen mit Pergamentpapiereinlage verpackt, mit Salzwasser aufgefüllt, verschlossen und sterilisiert. Die Herkunftsländer des Dosenhummers sind ausschließlich Canada und Neufundland.

5. Molkereiprodukte-Konservierung. Von den Molkereiprodukten werden Milch, Käse und Butter (Margarine) konserviert. Über die Konservierung der Milch

s. d., ebenda auch die Milchkonserven mit und ohne Zuckerzusatz sowie Milchpulver und Herstellung von Butter und Käse.

Käse. Viele Käsesorten (Schweizer, Tilsiter, Limburger) stellen bedingt haltbare Produkte dar. Die im Gegensatz zu diesen stehenden Weichkäse sind aber in steter Veränderung begriffene Lebensmittel und verderben nach verhältnismäßig kurzer Zeit. Sie werden daher konserviert. Von den konservierten Magerfettkäsen ist es der Kochkäse in Dosen, der einige Bedeutung erlangt hat. Zu seiner Darstellung läßt man Quark gut abtropfen und verknetet ihn dann mit Kümmel und Salz. Das Gemisch bleibt einige Tage bei Temperaturen von 30—40° stehen, bis es Käsegeruch annimmt, wird dann gekocht, Butter zugefügt und in Dosen verschlossen. Man sterilisiert bei 100° 60—90 Minuten. Von den Vollfettkäsen wird Camembert in Dosen konserviert. Die fast reifen Käse werden in Zinnfolie oder dünnes Pergamentpapier eingeschlagen und in den Größen der Käse entsprechenden flachen Dosen fest und lückenlos eingepreßt. Die verschlossenen Dosen werden bei 75—80° einige Stunden erhitzt, höhere Temperaturen zerstören das Aroma. Zu erwähnen sind dann noch als haltbare Trockenprodukte die Kräuterkäse (Parmesankäse) u. s .w.

Butter (Margarine). Der Frischbutter wird zur Konservierung bis zu 3 % Salz zugesetzt. Für Margarine verwendet man außerdem noch einen Zusatz von 0,1 % Benzoesäure oder Natriumbenzoat; dieser Zusatz ist handelsüblich und wird nicht deklariert. Butter in Dosen wird unter anderen in Dänemark hergestellt. Die Butter kommt in mit Pergamentpapier ausgelegte Dosen und wird nach dem Verschließen pasteurisiert. Hierbei wird der emulsionsartige Zustand der Butter teilweise aufgehoben, und es verbleibt in den Dosen ein Zwischenprodukt von eigentlicher Butter und Butterschmalz.

6. Eierkonservierung. Eier können ganz oder als Masse konserviert werden.

Ganze Eier. Die Methoden bestehen, abgesehen von der Kühllagerung, mehr oder weniger darin, die Poren der Eierschale zu schließen und so dem Eindringen von Fäulniskeimen in das Eiinnere den Weg zu verlegen. Von den äußerst zahlreichen Methoden der Eierkonservierung sind außer dem nicht sehr wirksamen Einwickeln in Papier, Einfetten, Lackieren oder Behandeln mit chemischen Konservierungsmitteln 2 von größerer Wichtigkeit, das Einlegen in Kalkwasser und in Wasserglaslösung. Von diesen beiden Methoden gibt Wasserglas im allgemeinen die besten Resultate. Man reinigt die möglichst frischen Eier mit Wasser und Bürste, reibt mit Alkohol ab, legt in große Steingutgefaße und füllt mit 10%iger Wasserglaslösung auf. Die Wasserglaslösung überschichtet man mit wenig Öl. Die Konservierungsdauer beträgt so 8—12 Monate. Recht gute Resultate werden auch durch Einlegen der gereinigten Eier in eine wässerige 1%ige Lösung von Kaliumpermanganat erzielt.

Eiermasse. Das Eigelb wird in rohem, ungekochtem Zustande durch reichlichen Zusatz von Kochsalz, besonders unter Zuhilfenahme von Borsäure, für einige Zeit lagerfähig. Zur Herstellung von Trockenprodukten werden sowohl Eigelb wie auch Eiweiß auf glatte Flächen oder Geflechte gestrichen und bei niederer Temperatur, um eine Koagulation zu verhindern, getrocknet. Nach dem Abstreichen wird die Masse zerkleinert oder gepulvert. Dieses Verfahren ist aber sehr unrationell, da das Eimaterial außerordentlich viel Bakterien aus der Luft aufnimmt, bis 2 000 000 in 1 *cm*³, während man z. B. in Amerika verlangt, daß es nicht mehr als 500 000 enthält. Diese Übelstände überwindet die Trocknung unter Vakuum, die von der MASCHINENFABRIK E. PASSBURG, Berlin, mit außerordentlichem Erfolg in China eingeführt wurde. Es dienen hierzu Vakuum-Doppeltrommeln, die unter Trockenapparate (s. d.) ausführlich beschrieben sind. Die Trocknung erfolgt hierin bei niedriger Temperatur in wenigen Sekunden unter Ausschluß der atmosphärischen Luft. Ein gewöhnliches Ei im Gewichte von 60,9 *g* liefert 4,2 *g* trockenes Eiweiß und 7,2 *g* trockenes Eigelb. Eine Vakuum-Doppeltrockentrommel mittlerer Größe verarbeitet stundlich 250 *kg* Eigelb oder Ganzei entsprechend 5000 Eiern und liefert 50 *kg* Trockenei. Das Trockenei wird in verlöteten Blechbüchsen transportiert und findet in Konditoreien, Lebensmittelfabriken u. s. w. ausgedehnte Verwendung.

Zu den konservenähnlichen Zubereitungen aus Eimasse werden die Mayonnaisen (Öltunken) gerechnet. In weiterem Sinne ist dann als Eikonserve noch der Eierkognak zu nennen, bei dem die Eimasse durch den Alkohol konserviert wird.

Einen Übergang zwischen Eizubereitungen und Backwaren bilden die Eierteigwaren, die zu den Teigwarenkonserven gerechnet werden. Im weiteren Sinne gehören hierher sämtliche Nudelfabrikate.

7. Backwarenkonservierung. Von den Backwarenkonserven ist hauptsächlich Pumpernickel in Dosen zu nennen. Daneben sind die Trockenbackwaren in luftdichten Wachspapierpackungen allgemein als Konserven anzusprechen. Zur Herstellung der Pumpernickelkonserven wird das Brot durch Maschinen in gleichmäßige Scheiben geschnitten und diese mit oder ohne Zwischenlage von Pergamentpapier

in Dosen verschlossen. Die Dosen werden sterilisiert und sind unbedingt haltbar. Die Trockenbackwaren sind unter dem Namen Cakes bekannt. Man konserviert sie, um weiteres Austrocknen zu verhindern, in Blechdosen oder Pappkästchen mit Wachspapiereinlage.

Untersuchung und Begutachtung. Es sind hier zunächst die mechanischen, chemischen und bakteriologischen Prüfungsmethoden zu unterscheiden, und diese zeigen wieder Untergruppen insofern, als es sich um Hilfsmaterial oder eigentliche fertige Konservenprodukte handelt. Nur soweit spezielle Methoden für die Untersuchung vorhanden sind, soll hier näher darauf eingegangen werden.

Mechanisch-physikalische Prüfung.

Dosenblech. Die Zugfestigkeit des Weißblechs soll mindestens 33–36 *kg* pro 1 mm^2 betragen. Die Dicke der Bleche, gemessen mit einem dem Deckglastaster nachgebildeten Instrument, soll für große Dosen wenigstens 0,32 *mm*, für mittlere Dosen wenigstens 0,27 *mm* und für kleine Dosen wenigstens 0,23 *mm* betragen.

Dosendichtungsringe. Das Material der Dosendichtungsringe ist Kautschuk mit 70–80% mineralischer Beimengungen sowie etwas Faserstoff. Auf genügende Elastizität prüft man, indem man einen Faden langsam auseinanderzieht; er darf weder sofort abreißen, noch nach dem Ziehen und Dehnen wesentlich zurückschnellen. Die Dehnbarkeit und Zerreißbarkeit kann durch Belastungsproben oder mit dem SCHOPPERschen Zerreißapparat festgestellt und in Gramm ausgedrückt werden. Zu bestimmen ist ferner die Länge des Ringfadens, die im Einklang mit der zugehörigen Dosengröße sein muß, die Dicke der Ringe, welche ein Maß für die später im Falz liegende Masse gibt, und ihr *spez. Gew. Spez. Gew.* der Ringmasse unter 1,5 sind als niedrig, über 1,5–2,0 als mittel und über 2,0 als hoch zu bezeichnen. Will man bestimmte Ringvolumina erzielen, so ist naturgemäß das Eigengewicht der Ringe bei niederem *spez. Gew.* kleiner als bei hohem. Umgekehrt muß ein Ring von hohem Eigengewicht auch ein möglichst hohes *spez. Gew.* haben, um das nötige *Vol.* aufzuweisen.

An Papierdichtungsringe sind folgende Anforderungen zu stellen: Breite etwa 5 *mm*, Capillarität 1 : 1, Dicke nicht unter 0,2, nicht über 0,6 *mm*, Reißfestigkeit 3 *kg* bei 1 *cm* Breite.

Gläserdichtungsringe. Im Gegensatz zu den Dosendichtungsringen bestehen die Gläserdichtungsringe a s normaler elastischer Gummimasse. Brüchigkeit und Elastizität lassen sich zahlenmäßig durch Belastungsproben eines in seinen Dimensionen bekannten Gummiringteils ermitteln.

Fertige Konservendosen ohne Füllung. Der Falz muß gut anliegen, gleichmäßig glatt, nicht faltig oder wellig sein.

Konservengläser ohne Füllung. Sie müssen mehrmaliges Erhitzen auf 100° und Abkühlen auf 22° innerhalb 30′ vertragen, d. h. für den vorliegenden Zweck genügend gekühlt sein.

Fertige Konservendosen mit Füllung. Um die sterilisierten oder nicht sterilisierten verschlossenen Dosen auf Dichtigkeit zu prüfen, bringt man sie in kaltem Zustande einzeln in einen Kessel mit siedend heißem Wasser. Man beobachtet, ob von der untergetauchten Dose Luftbläschen aufsteigen; beim Aufsteigen von Luftblasen sind die Dosen undicht.

Chemische Prüfungsmethoden.

Dosenblech (vgl. H. SERGER, *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* 25, 468 [1913]). Der Überzug der Weißbleche besteht aus reinem Zinn oder einer Zinn-Blei-Legierung. Nach dem Gesetz vom 25. Juni 1887 darf die Verzinnung nicht mehr als 1% Blei enthalten. Die Gesamtverzinnung auf Weißblech bestimmt man nach H. MEYER (*Ztschr. angew. Chem.* 22, 68 [1909]), indem man sie durch Behandlung von 20–50 *g* Blech mit Natriumperoxydlösung in der Wärme in Lösung bringt und das entzinnte Blech zurückwiegt. Soll Zinn allein bestimmt werden, so geschieht das als Zinnsulfid (MASTBAUM, *Ztschr. angew. Chem.* **10**, 329 [1897]; M. WINTGEN, *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* 8, 411 [1904]). Wie aus der Untersuchung praktisch gebrauchter und genügend widerstandsfähig befundener Bleche hervorgeht, ist ein Zinnbelag von mindestens 0,15 *g* auf 100 cm^2 Blech (einseitig) genügend, um das Blech ausreichend gegen normale Einflüsse gewöhnlicher Konservierung zu schützen. Im Lötzinn bestimmt man das Blei als Sulfat (BUSSE, *Ztschr analyt. Chem.* 37, 53 [1898]) oder kolorimetrisch als Bleisulfid (SERGER, *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* 25, 475 [1913]).

Vernierte Dosenbleche. Folgende Anforderungen, aus denen sich die Prüfungsvorschriften ergeben, sind (nach SERGER) an Lack und Vernierungen zu stellen: 1. Der Lack muß nach dem Bestreichen und Aufbrennen während 1h bei 130–150° auf Weißblech fest haften, muß eine durchsichtig blanke Schicht bilden und darf weder mechanisch leicht zu entfernen sein, noch beim Biegen abblättern. 2. Beim 2stündigen Erhitzen des vernierten Bleches sollen an Wasser und an eine Lösung, die 4% Weinsäure und 20% Zucker enthält, keine wesentlichen durch Geschmack und Geruch wahrnehmbaren Stoffe abgegeben werden, insbesondere keine Bitterstoffe; die Flüssigkeiten sollen nicht getrübt oder gefärbt sein. Die Vernierung sei nach dieser Behandlung unverändert. 3. Der Lack bzw. die Vernierung darf keine gesundheitsschädlichen Metalle oder Farben enthalten.

Dosendichtungsringe. Es muß die Einwirkung auf 2,5%ige Kochsalzlösung, 10%ige, mit 2,5% Weinsäure versetzte Zuckerlösung, gegebenenfalls auf Öl, während 2stündiger Sterilisation bei 100° geprüft werden. Hierbei ist von Wichtigkeit, zu erfahren, wie sich die Ringmasse nach der Behandlung verhält; auch die Beschaffenheit der mitsterilisierten Flüssigkeiten in bezug auf Aussehen, Geruch und Geschmack muß geprüft werden. Ferner ist zu bestimmen die Asche und in dieser Blei und Zink (Verwendung von Regeneratgummi). Auf die angegebenen Lösungen soll beim Sterilisieren keine Einwirkung erfolgen, und Elastizität, Plastizität und der sonstige feste Zusammenhalt der Ringe sollen nicht verändert werden. Die Menge der unverbrennlichen Substanz soll bei Gummiringen zwischen 72 und 80% liegen. Blei und Zink sollen nicht vorhanden sein. Leicht gebundener Schwefel sei nicht oder nur in Spuren vorhanden.

Konservenprodukte. Fertige Dosen. Bombageprüfung. Einen Defekt der Dose als Ursache der Bombage ermittelt man, indem man die entleerte Dose teilweise mit Wasser füllt, sie in ein größeres Gefäß mit Fluoresceinlösung stellt und die Dose evakuiert. Fluorescenz der in der Dose befindlichen Flüssigkeit beweist das Vorliegen einer Undichtigkeit. Zur Evakuierung wird auf die Dose ein Gummiring gelegt, und darauf kommt erst eine Metallscheibe, die in der Mitte ein mit Hahn versehenes Rohr trägt, das mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung ist. Die Luftverdünnung wird so reguliert, daß der Luftdruck noch 40 *cm* beträgt, damit die Dose nicht einknickt. Zur Feststellung einer chemischen Bombage, lediglich durch Einwirkung von Säure auf Dosenblech hervorgerufen, muß das Gas aufgefangen und als Wasserstoff identifiziert werden.

Systematischer Gang der Konservenmassenprüfung.

Gemüse (vgl. Handbuch der Nahrungsmitteluntersuchung, A. BEYTHIEN, Bd. 1, 450 ff.).

1. Freie Säure in der Konservenflüssigkeit (nach BÖMER). 50 cm^3 der Flüssigkeit (Aufgußflüssigkeit, Brühe) werden mit $n/_{10}$-Kalilauge unter Zusatz von Lackmus titriert. Angegeben wird der Säuregrad, d. h. verbrauchte Kubikzentimeter *n*-Alkali für 100 cm^3 Flüssigkeit. 2. Trockensubstanz (nach LENDRICH). Man verdampft 25 cm^3 der Brühe bzw. 25 *g* der festen Bestandteile und trocknet bei 100°. 3. Wasserlösliche Stoffe. Man extrahiert z. B. 50 *g* abgetropfte Spargelstangen mit kochendem Wasser und bestimmt in einem aliquoten Teil des Filtrats das Trockengewicht. 4. Mineralstoffe (Asche). Die Trockenrückstände der Brühe, des festen Anteils und der wässerigen Auskochung werden verbrannt und unter Ausziehen der Kohle verascht. Von der Asche wird der gesondert bestimmte Kochsalzgehalt abgezogen. 5. Schwermetalle. Die Prüfung hat sich in erster Linie auf einen Gehalt an Zinn und Kupfer zu erstrecken, weiterhin auf Eisen und Blei. Die Bestimmung dieser Metalle erfolgt nach den üblichen analytischen Methoden. 6. Konservierungsmittel. Da bei Gemüsekonserven in Dosen die Verwendung eigentlicher Konservierungsmittel zwecklos ist, kommt nur der Nachweis der als Bleichmittel verwendeten schwefligen Säure in Frage. Hierzu werden 30 *g* der Durchschnittsprobe in einem ERLENMEYER-Kolben mit Phosphorsäure angesäuert und der Kolben mit einem Kork, der einen Streifen befeuchteten Kaliumjodatstärkepapiers trägt, verschlossen. Blaufärbung des Papierstreifens deutet schweflige Säure an. 7. Saccharose (Rüben- oder Rohrzucker). Die Bestimmung kommt hauptsächlich für Erbsenkonserven in Frage. Nach SCHWARZ und RIECHEN (*Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* 7, 550 [1904]) werden 200 *g* der von der Brühe durch ein Sieb getrennten Erbsen zerkleinert und darauf mit 90%igem Alkohol warm ausgezogen. Von der Lösung destilliert man den Alkohol ab, dampft den neutralisierten Rückstand zum Syrup ein und verrührt nach und nach mit 95%igem Alkohol. Die gefällten Dextrine werden abfiltriert, in Wasser gelöst und nochmals mit Alkohol in der gleichen Weise abgeschieden. Die schließlich erhaltene dextrinfreie Lösung füllt man nach dem Abdestillieren des Alkohols mit 20 cm^3 Bleiessig zu 200 cm^3 auf, filtriert und versetzt 100 cm^3 des Filtrats mit 10 cm^3 Natriumphosphatlösung. Die filtrierte bleifreie Lösung wird einerseits polarisiert und andererseits nach der Inversion zur Zuckerbestimmung nach ALLIHN benutzt. In gleicher Weise wird die Brühe untersucht; die Resultate werden auf Trockensubstanz berechnet.

Die Untersuchung der durch Milchsäuregärung gewonnenen Gemüsekonserven, wie Sauerkraut, Salzgurken und Salzbohnen, soll sich, abgesehen von dem Kupfernachweis, auf die Bestimmung von Säure- und Zuckergehalt sowie Mineralstoffe beschränken; ferner ist auf Konservierungsmittel zu prüfen (vgl. FEDER, *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* 22, 295 [1911]).

Nach BEYTHIEN (Handbuch d. Nahrungsmitteluntersuchung, 1914, Bd. 1, 455) sind aus der chemischen Analyse der Gemüsekonserven folgende allgemeine Schlußfolgerungen zu ziehen.

Bei Gemüsekonserven werden Gehalte von 100 *mg* Kupfer auf 1000 *g* Konservenmasse geduldet. Ein geringer Zinngehalt ist belanglos. AMERLLI gestattet bis 300 *mg* Zinn auf 1000 g Konservenmasse. Blei und andere schädliche Schwermetalle sowie gesundheitsschädliche, chemische Konservierungsmittel dürfen in Konserven nicht vorhanden sein; besonders auch nicht die als Bleichmittel in Frage kommende schweflige Säure, da sie unter anderem korrodierend auf die Verzinnung der Dose einwirkt. Farbstoffe müssen deklariert werden Der Zuckergehalt der Erbsenkonserven schwankt beträchtlich; eine absichtliche Zuckerung ist daher schwer nachweisbar. Dörrgemüse zeigen eine durchschnittliche Luftfeuchtigkeit von 8–12%. Sind sie zu trocken, bröckeln sie, sind sie zu feucht, tritt Schimmelbildung ein.

Obst. Die systematische Untersuchung der Obstkonserven in Dosen oder Gläsern schließt sich der der Gemüse an. Dazu kommt die Bestimmung des Extraktgehalts und des Gehalts an Stärkesirup in der Aufgußflüssigkeit. Besonderer Wert ist auf die Ermittlung einer Färbung und Bleichung bzw. der dazu benutzten Stoffe zu legen (H. SERGER). Für Marmeladen, Jams, Konfitüren, Muse, Pasten u. s. w. ist von BEYTHIEN und SIMMICH ein eingehender Analysengang ausgearbeitet worden (*Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* 20, 268 [1910]).

Das getrocknete Obst, auch Dörrobst, wie Ringäpfel, Apfelspelzen, Backpflaumen, Aprikosen u. s. w., wird zunächst auf tierische Parasiten, ferner Schimmel u. s. w. geprüft. Von chemischen Untersuchungen kommt fast nur die Untersuchung auf schweflige Säure, bei ausländischen Dörräpfeln auf Zinkgehalt in Frage.

Gefrierfleisch, Fleischkonserven, Wurstwaren. Zur Erkennung von Gefrierfleisch entnimmt man nach dem Vorschlag von MALCEAU (Forschungsberichte 2, 265 [1895]) dem Fleischinnern etwas Blut oder Fleischsaft und prüft, bevor die Flüssigkeit eintrocknet, zwischen Glasplatten unter dem Mikroskop. Bei frischem Fleisch sind die sichtbaren Blutkörperchen normal rot und schwimmen in einem farblosen Serum, bei Gefrierfleisch sind die Blutkörperchen sämtlich mehr oder weniger deformiert und entfärbt, während die umgebende Flüssigkeit dunkel gefärbt ist.

Von den chemischen Konservierungsmitteln ist zu prüfen auf Borsäure und deren Salze, Formaldehyd und solche Stoffe, die bei ihrer Verwendung Formaldehyd abgeben (Hexamethylentetramin), Alkali- und Erdkalihydroxyde und -carbonate, schweflige Säure und deren Salze sowie

unterschwefligsaure Salze, Fluorwasserstoff und dessen Salze, Salicylsäure und deren Verbindungen sowie chlorsaure Salze. Der Nachweis dieser für Fleisch verbotenen chemischen Konservierungsmittel erfolgt nach amtlichen Methoden, auf die hier verwiesen werden muß (Abgeänderte Ausführungsbestimmungen D zum Fleischbeschaugesetz vom 22. Februar 1908, Anlage d, II, f). Als nicht verbotene Konservierungsmittel sind Benzoesäure (s. K. B. LEHMANN, *Chem.-Ztg.* **32**, 949 [1908]), Ameisensäure und Aluminiumacetat (Alaun, Aluminiumsulfat) zu betrachten.

Zum qualitativen Nachweis von Stärke in Fleisch oder Wurstwaren wird die frische Schnittfläche mit Jodjodkaliumlösung betupft. Beim Vorhandensein von Mehl oder Stärke tritt Dunkelfärbung ein. Zur quantitativen Bestimmung wird besonders das Verfahren von MAYRHOFER (Forschungsberichte **3**, 141, 429 [1896]) benutzt, welchem die Eigenschaft der Stärke, mit Alkohol gefällt zu werden, zugrunde liegt. Der Nachweis der Beimischung von Pferdefleisch ist auf die Bestimmung des Glykogens gegründet. Besser und zuverlässiger ist die biologische Methode unter Verwendung der präcipitierenden Sera (vgl. UHLENHUTH, Über das biologische Verfahren zur Erkennung von Menschen- und Tierblut, 1905, Jena, Verlag Gustav Fischer). Zum quantitativen Nachweis beginnender Fleischverderbnis dient der Nachweis von Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Besonders C. MAI (*Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **4**, 18 [1901]) hat sich mit dem Studium dieser Vorgänge beschäftigt. Zur Erkennung pflanzlicher Bindemittel bei Fleischwaren empfiehlt A. BEHRE (Jahresbericht, Chemnitz, **1907**, 14), die Fleichmasse mit viel Wasser zu zerreiben und dann durch ein engmaschiges Sieb zu treiben; der Bodensatz wird mikroskopisch identifiziert. A. SCHMIDT (Jahresbericht, Thurgau, **1907**, 7) behandelt einen wässerigen Auszug mit Formalin und Essigsäure; es entstehen bei Gegenwart von Pflanzeneiweiß (-kleber) Trübungen. E. FEDER (*Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **17**, 191 [1909]) benutzt den ziemlich hohen Kalkgehalt der käuflichen Caseine zu deren Nachweis.

Fischkonserven und ähnliche Produkte. Zur Bestimmung der Ölart in Ölkonserven haben BULL und SÄTHER (Tidskrift f. Kemi, Farm. og. Terap, Kristiania **7**, 209 [1910]; *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **30**, 279 [1915]) ein brauchbares Verfahren angegeben. In Krabbenkonserven muß auf Borsäure, in Kaviar auf Hexamethylentetramin geprüft werden.

Milch und Molkereiprodukte. Bei homogenisierter Milch ist der Fettgehalt mit der Ätherextraktionsmethode nicht zu bestimmen, dagegen liefert die Acid-Butyrometrie gute Resultate, wenn 4mal zentrifugiert wird. Für kondensierte Milch kommt neben der Bestimmung des Fettgehalts die des Zuckers in Betracht (GRÜNHUT und RUBER, *Ztschr. analyt. Chem.* **39**, 19 [1900]). Ein Verfahren zur Bestimmung des Fettgehalts der Trockenmilch hat TEICHERT angegeben, ferner HAUPT (*Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **12**, 217 [1906]).

Flüssige Eierkonserven sind auf Borsäure zu prüfen. Backwarenkonserven sollen den an frisches Gebäck zu stellenden Anforderungen im allgemeinen entsprechen.

Bakteriologische Prüfungsmethoden. Diese Untersuchungsmethoden sind für die Untersuchung der Konserven von größter Wichtigkeit, können aber hier nur Erwähnung finden. Den Hauptraum nehmen die Sterilitäts- und Bombageprüfungen, ferner die Resistenzprüfungen ein (vgl. hierzu Jahresbericht 1911—1926 des Laboratoriums der Versuchsstation f. d. Konservenindustrie, Braunschweig).

Wirtschaftliches. Genaue Angaben über Produktion können nicht gegeben werden. Der Verbrauch in Deutschland pro Kopf der Bevölkerung an 1/1-Dosen Gemüse- und Obstkonserven beläuft sich auf fast 2 zur Zeit, also etwa 140 Million. Dosen pro Jahr. Über den Verbrauch der übrigen Konserven ist nichts Näheres bekannt. Ende 1928 bestanden in Deutschland 670 Betriebe mit etwa 32 000 Arbeitnehmern, die sich mit der Herstellung von Gemüse- und Obstkonserven befaßten, darunter 175 Großbetriebe (mit 50 und mehr Arbeitnehmern) mit 23 451 Arbeitnehmern. In der Fischindustrie waren vorhanden 416 Betriebe mit 16 000 Arbeitnehmern; darunter waren 76 Großbetriebe mit 10 400 Arbeitnehmern.

Literatur: A. CNYRIM, Die Konservierung der Nahrungsmittel. Leipzig, Bernh. Friedr. Voigt. — W. DOSQUET, Die Fabrikation der Fleischkonserven. Braunschweig 1908, Friedr. Vieweg & Sohn. — ROB DUDRIUS, Die Schnellkonservierung der Fischkonserven. Stettin, Henke & Lebeling. — W. DUNKER, Lehrbuch der Fischbereitung Stettin, Henke & Lebeling — K. HUBER, Die Obstverwertung. Berlin, Paul Parey. — ED. JAKOBSEN, Handbuch der fabrikativen Obstverwertung. Berlin, Paul Parey. — N. MERGER, Die internationale Wurst- und Fleischwarenfabrikation, bearbeitet von G. WENGER Wien, A. Hartleben. — J. OTT, Die Fabrikation der Gemüsekonserven. Wien 1909, A. Hartleben. — E. PETERMANN, Die Fleisch-, Schinken- und Wurstwarenfabrikation. Wien, A. Hartleben. — W SCHMIDT und A. SILBERT, Die Fleisch- und Wurstwarenfabrikation. Mit Anhang: Die Konservenfabrikation Nordhausen, H. Killinger. — M. STAHMER, Fischhandel und Fischindustrie. Stuttgart 1913, Ferdinand Enke. — C. WAGNER, Konserven und Konservenindustrie in Deutschland. Jena, Gustav Fischer. — E. WAGNER, Die Konserven. Nordhausen, H. Killinger. — E. WINTER, Die Deutsche Fischkonserven-Industrie. Jena, Gustav Fischer. — Adreßbuch der Konservenindustrie und verwandter Branchen. Braunschweig 1914. Versuchsstation für die Konservenindustrie Dr. Serger & Hempel; Jahresberichte 1911—1926 des Laboratoriums der Versuchsstation für die Konservenindustrie, Braunschweig; Konserven-Zeitung, Leipzig; Die Konservenindustrie, Braunschweig. — DR H. SERGER und B. HEMPEL, Konserventechnisches Taschenbuch 1928; Die Konservierung der Gemüse und Pilze. *H. Serger.*

Konstantan s. Kupferlegierungen. *E. H. Schulz.*

Kontaktapparate werden bei der Durchführung katalytischer Reaktionen (s. Katalyse, Bd. **VI**, 436) angewendet. Soweit die gegenseitige Einwirkung von Flüssigkeiten oder von Gasen oder festen Körpern auf Flüssigkeiten in Frage kommt, z. B. bei der Herstellung gehärteter Fette (Bd. **V**, 169), von Dekalin, Tetralin (s. Naphthalin), bedient man sich meist stehender, unten konischer Zylinder mit Mantel-

oder Schlangentemperierung, Rührvorrichtung, Umlaufpumpvorrichtung oder Düsenverteilung und Aufgabe- und Ablaßvorrichtung, mitunter ähnlich den Druckautoklaven, damit möglichst innige Dauerberührung der reagierenden Medien erfolgen kann (s. Abb. 31–34, Bd. V, 173). Die Kontaktapparate für die gegenseitige Einwirkung von Gasen bzw. bei höherer Temperatur dampfförmiger Verbindungen stellen im wesentlichen Behälter zur Aufnahme der Kontaktmassen (s. d. Bd. VI, 767) dar, die auf der für die Reaktion günstigen Temperatur gehalten werden. Sie sind umso einfacher, je weniger sie auf Temperaturgenauigkeit und auf Druck beansprucht werden. Die Kontaktmassebehälter sind daher mit Temperiervorrichtungen ausgestattet, die teils der Erhitzung, teils der Abkühlung dienen.

Der einfachste Kontaktapparat ist ein Rohr, das mit der geeigneten Kontaktmasse angefüllt und auf der geeigneten Reaktionstemperatur erhalten wird. Vgl. z. B. Formaldehyd, Bd. V, 417. Platinnetze, wie bei der Ammoniakoxydation (s. Salpetersäure) üblich, werden zu Beginn der Reaktion elektrisch erhitzt. Hie und da ist es nötig, nicht nur die Kontaktmassen selbst, sondern bereits die vorgeschalteten leeren Teile des Rohres zu erhitzen oder, was auf dasselbe herauskommt, besondere Vorwärmerohre zu verwenden. In anderen Fällen bedarf es keiner besonderen Erhitzung der Kontaktmasse, oft sogar der Abkühlung. Bequeme Temperaturregelung gewährt die elektrische Innenheizung, sei es in Form von Widerstandsdrahtspiralen oder von geraden oder wellenförmig hindurchgezogenen Widerstandsdrähten. Derartige Hochdruck-Kontaktapparate für Laboratoriumsversuche für 1000° und bis 1000 *Atm.* baut z. B. Andreas Hofer, Hochdruckapparatebau, Mülheim a. d. Ruhr. Nach *D. R. P.* 432 098 wird als Katalysator dienender Koks, in körniger Form lose geschichtet, zugleich als Heizwiderstand benutzt, kann somit leicht auf die günstigste Reaktionstemperatur gebracht werden. Nach *D. R. P.* 498 974 der *I. G.* heizt man metallische Kontaktmassen in Gasen oder Flüssigkeiten durch Hochfrequenzströme auf, mögen sie als Pulver oder Körner verwendet werden, z. B. für die Hydrierung von Fetten oder beim Cracken. Nichtmetallische Kontaktmassen wie Pyrophosphate werden auf Eisenkörnchen aufgetragen, die der Hochfrequenz unterworfen werden. Die zur Aufrechterhaltung der geeigneten Kontakttemperatur etwa erforderliche Abkühlung wird zweckmäßig dadurch erreicht, daß man die Kontaktgase selbst vor dem Zutritt zur Kontaktmasse, d. h. vor dem Eintritt in das Kontaktrohr, zur Kühlung verwendet, indem man sie um das Rohr herumführt, entweder im vollen oder im Teilstrom, und sie so auf die Eintrittstemperatur gleichzeitig vorwärmt (Squire, *D. R. P.* 4285; *BASF*, *D. R. P.* 113 932; Ostwald, *E. P.* 698/02). Bei der Ostwaldschen Ofenkonstruktion zur Verbrennung von NH_3 werden 2 ineinander geschobene vertikale Eisenrohre verwendet, von denen das innere den Kontakt aus gewelltem *Pt*-Blech trägt, während das vorzuwärmende NH_3-Luft-Gemisch durch den ringförmigen Raum zwischen den beiden Rohren hindurchströmt (vgl. Salpetersäure). Vgl. ferner auch das Kontaktrohr von Casale, Bd. I, 408, Fauser, Bd. I, 406.

Die Gasführung ist verschiedentlich variiert worden. Das *D. R. P.* 479 680 (*Verein*), Darstellung von Schwefelsäureanhydrid betreffend, verwendet bei der stufenweisen Kontaktreaktion die Reaktionswärme jeder einzelnen Stufe für die Beheizung der nachfolgenden Stufe, nachdem das gebildete Schwefelsäureanhydrid herausgeschafft ist. Ähnlich arbeiten *D. R. P.* 343 792 (Kuhlmann) und *D. R. P.* 442 036 (General Chem. Co.).

Die Füllung liegender Kontaktrohre mit der Kontaktsubstanz wird bei kornigem Material, z. B Kiesabbrand, meist durch senkrechte Begrenzungssiebe, Roste od dgl. erleichtert. Bei faserigen Materialien, z. B. Asbestflocken, werden diese möglichst ebenfalls durch Begrenzungssiebe gesichert; aber die Einführung selbst ist umstandlicher, wenn völlige Gleichförmigkeit gewährleistet werden soll. Man behilft sich mit Abwägen gleicher Mengen für gleichen Raum und kontrolliert die Verteilung bei Glasrohren durch das Auge, bei undurchsichtigem Material durch Fühlerstäbe, Maßstäbe u. s. w Bei stehenden Kontaktrohren müssen besondere Vorkehrungen getroffen werden, um die Kontaktmasse, soweit sie aus lockerem, leicht zusammendrückbarem Material besteht, vor dem Zusammenballen zu schützen. Abgesehen von Erschütterungen, die von dem Kontaktapparat fernzuhalten sind, kann

bereits durch den Gasstrom die Masse zusammengepreßt werden. Sie wird daher auf Tragsieben aus Draht oder gelochtem Blech oder auf Rosten gelagert, die in bestimmten Abständen voneinander gehalten werden. Hierzu werden die Rohrwandungen mit vorspringenden Rändern, Nocken, Stiften, Rillen, Ausbauchungen oder Verengungen, die Tragsiebe selbst mit Einschnitten am Rande, Aussparungen oder Verbreiterungen versehen, um einen festen seitlichen Halt zu gewinnen, oder an die Siebe selbst werden Füße oder Tragarme angesetzt oder in die Rohrachse einer Stange eingesetzt, über welche dem Siebabstand entsprechende Rohrstücke (*BASF, D R P.* 119 059) gestülpt werden, worauf die Siebe ruhen. Die Kontaktsubstanz muß einzeln auf jedes Tragsieb gelegt werden, bevor das nächst obere montiert wird. Besondere Aufmerksamkeit ist hierbei der Berührungsstelle der Wandung zu widmen, damit hier keine schädlichen freien Durchgänge (Nebenluft) geschaffen werden. Körnige Kontaktmassen werden durch absichtliches Rütteln ausgeglichen, bei metallischen Apparaten durch Hammerschläge in senkrechter oder waagrechter Richtung.

Werden mehrere Kontaktrohre nebeneinander aufgestellt, so werden ihre Ein- und Austrittseiten zu Sammelräumen vereinigt, um die Gasverteilung zu erleichtern. Ausführliche Angaben über diesbezügliche Konstruktionen werden bei den Kontaktöfen der *BASF*, der TENTELEWSCHEN CHEM. FABRIK u. s. w. zur Herstellung von SO_3 im Beitrag Schwefelsäure gegeben werden.

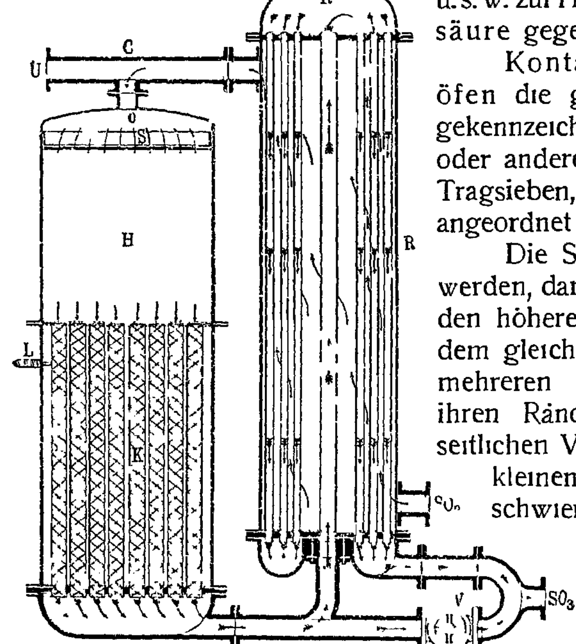


Abb 286 Temperaturregulator nebst Kontaktofen der TENTELEWSCHEN CHEMISCHEN FABRIK, St Petersburg.

Kontaktkessel sind die kleineren, Kontaktöfen die größeren, oft durch zylindrische Gestalt gekennzeichneten Apparate, in denen auf Rosten oder anderen bei den Kontaktrohren beschriebenen Tragsieben, meist mehretagig, die Kontaktmasse angeordnet ist.

Die Siebe müssen häufig und kräftig gestützt werden, damit sie sich bei den in Betracht kommenden höheren Temperaturen nicht durchbiegen. Aus dem gleichen Grunde werden sie gewöhnlich aus mehreren Teilen zusammengesetzt, die sich an ihren Rändern leicht überdecken, aber in ihrer seitlichen Verschiebung nicht behindern oder einen kleinen Zwischenraum lassen. Besonders schwierig ist die Anlagerung an die Wandung bei faserigen Kontaktmassen, da durch Temperaturveränderung u. s. w. der Aufbau schädlich beeinflußt werden kann. Wandauflageränder vermeiden diese Schwierigkeiten. Im übrigen dienen Tragfüße, Tragarme, Rohrhülsen zur Aufrechthaltung des Gefüges selbst bei höheren Temperaturen. Die Siebe werden gewöhnlich in dem Maße, wie sie aufgebaut werden, mit der Kontaktmasse belegt, seltener werden die Siebe zusammen mit der Masse eingesetzt. In diesem Falle müssen die Berührungsränder der Siebe mit den Nachbarsieben oder der Kontaktraumwand nachgebessert werden. Sind dagegen körnige Kontaktmassen einzubauen, so werden diese einfach eingeschüttet und ausgeglichen. Die Kontaktöfen zur Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak nach dem Verfahren der *BASF* (s Salpetersäure) enthalten durchlöcherte Schamottesteine, auf die der Katalysator 5 *cm* hoch aufgeschüttet ist (Technique moderne **1920**, 454). Über die Kontaktöfen von Dr. SCHROEDER-GRILLO, TENTELEW s. Schwefelsäure. Über den CLAUS-Ofen zur Herstellung von Schwefel aus H_2S und Luft s. Schwefel.

Körnige Kontaktmassen, die nur eine gewisse Zeitlang ihre Wirkung ausüben, also in bestimmten Perioden ausgewechselt werden müssen, können auf Rosten gelagert werden, die drehbare Stäbe besitzen, oder mit Schiebern abgelassen oder unter ihrem Schüttwinkel zwischen Flächen gelagert werden, so daß sie beim Wegräumen der Bodensohle selbsttätig nachfallen.

Soll der Kontaktapparat einem höheren Druck ausgesetzt werden, so darf die Außenwand keine Erhitzung erfahren, sondern diese wird in das Innere verlegt, sei es durch Elektrizität oder durch Ausnutzung der Reaktionswärme, indem die Eintritts- oder die Reaktionsgase durch die Austrittsgase geheizt oder auf einer bestimmten Temperatur gehalten werden. Beim HABER-BOSCH-Verfahren zur Herstellung von Ammoniak z. B. (Bd. I, 370, 400) wird das Außenrohr aus Edelstahl, das Innenrohr aus Eisen ausgeführt. Nur dieses hat die Kontakttemperatur auszuhalten, während das Stahlrohr dem Innendruck gewachsen sein muß. Eine besondere Isolierschicht sorgt dafür, daß der Außenmantel möglichst kühl bleibt. Bei dem Verfahren von CASALE (Bd. I, 409, Abb. 145) werden Drucke bis 800 *Atm.* aufrechterhalten, doch wird Spezialstahl dadurch unnötig gemacht, daß das kalte Gas fast die Gesamthitze der Reaktion aufnimmt und ein Temperaturgefälle von mehreren 100⁰ zwischen dem Katalysator und der drucktragenden Wand gewährleistet. Noch höher geht CLAUDE mit einer Kontaktapparatur, nämlich bis 1000 *Atm.* Über die Konstruktion seines Kontaktofens s. Bd. I, 404.

Die Kontaktapparate ergeben einen von der Kontaktmasse und ihrer Lagerung abhängigen Widerstand, der nur in ganz besonderen Fällen durch den Kaminzug überwunden werden kann. Gewöhnlich müssen Ventilatoren, Exhaustoren, Gebläse, Pumpen (Bd. IV, 704) zu Hilfe genommen werden. Ob diese Gasförderungsvorrichtungen vor oder hinter dem Kontaktapparat anzuordnen sind, ergibt sich meist aus der gesamten Anlage. Temperatur und Reinheit der Gase spielen eine sehr große Rolle sowohl für die Pumpen wie für die Kontaktmassen, in keinem Fall darf aber durch die Pumpe die Kontaktmasse eine Verunreinigung erfahren; und der Kraftverbrauch der Pumpe ist umso geringer, je kälter und je reiner die Gase sind. Tritt durch die Kontaktreaktion eine Volumenverminderung ein, die noch durch Absorption des gebildeten Produkts unterstützt wird, so empfiehlt es sich, die Pumpe am Schluß des Systems aufzustellen, soweit keine anderen Anlageschwierigkeiten hierdurch entstehen. Natürlich gelten die Aufstellungsregeln auch für die anderen Gasfördermittel.

Die Stromrichtung innerhalb des Kontaktapparats richtet sich nach dem Aufbau der Kontaktmasse. In Kontaktkesseln und Kontaktöfen ist es vorzuziehen, die Gase in der Richtung von oben nach unten hindurchzuführen, weil man hierdurch besseren Temperaturausgleich erhält. Es kommt aber auch die Richtung von unten nach oben (Bd. I, 406) und horizontal, auch Wechsel dieser Richtungen vor.

Das Material der Kontaktapparate ist abhängig von der Temperatur und der Beschaffenheit der Gase. Neben schwer temperierbarem Mauerwerk und Schamotte in Form von Schächten und Kammern benutzt man aus keramischem Material noch Steinzeug, Porzellan, Quarzglas, Glas und von Metallen Schmiedeeisen, Gußeisen, kohlenstoffarmes Eisen, Edelstahl (*D. R. P.* 275 156), Aluminium, Nickel, Silber, Gold, Platin.

Kontaktapparate für Gase werden verwendet unter anderem bei der Darstellung von Wasserstoff aus Kohlenoxyd und Wasserdampf, Chlor aus Salzsäure und Luft (Bd. III, 220), Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff (Bd. I, 378), Salpetersäure (s. d.) aus Ammoniak und Luft nach OSTWALD, Schwefel aus Schwefelwasserstoff und Luft (Bd. I, 363), Schwefelsäureanhydrid aus Schwefeldioxyd und Luft, Äthylen aus Alkohol und Tonerde (Bd. II, 754), Methanol (s. d.) aus Kohlenoxyd und Wasserstoff u. s. w.; vgl. auch Formaldehyd aus Methylalkohol und Luft (Bd. V, 416, 650). Hydrierung von Teeren, Erdöl u. s. w. s. Kohleveredlung Bd. VI, 643.

H. Rabe.

Kontaktmassen sind bzw. enthalten Katalysatoren (s. Bd. VI, 454) in der für die Kontaktreaktion günstigsten Beschaffenheit. Folgende hauptsächlichste Anforderungen sind an sie zu stellen: 1. intensive Wirksamkeit, 2. große Oberfläche, 3. konstante Leistung, 4. leichte Regenerierbarkeit, 5. stabiler Aufbau, auch bei höherer Temperatur, soweit gegenseitige Einwirkung von Gasen in Frage kommt.

1 Über die intensive Wirksamkeit der Kontaktmassen lassen sich keine allgemeinen Richtlinien aufstellen, und es wird auf die unter Katalyse (Bd. VI, 454–487) gemachten Ausführungen verwiesen. Im gleichen Beitrag ist auch (Bd. VI, 440ff.) eine Zusammenstellung gegeben, welche unter anderem auch die wichtigsten technischen Anwendungen der Katalysatoren enthält. Des weiteren sei auf Ammoniak verwiesen, wo Bd. I, 420 die für die Synthese in Betracht kommenden Katalysatoren aufgeführt sind. Vgl ferner insbesondere Essigsäureanhydrid, Bd. IV, 695, Kohleveredlung, Bd. VI, 656, Methanol, Salpetersäure, Schwefelsäure.

2. Die große Oberfläche, die besonders für die heterogene Katalyse von Vorteil ist, wird einmal durch möglichst weitgehende Verteilung des Katalysators erreicht, sodann durch Hinzuziehung eines besonderen Kontaktträgers.

Die feine Zerteilung ist am leichtesten zu erreichen, wenn der Katalysator in molekularer Form gewonnen wird. So wird z. B. Platinmohr oder Platinschwarz aus Platinlösung durch Reduktion hergestellt, indem man nach WINKLER (*D. R. P.* 4566) die Platinchloridlösung mit kohlensaurem Natrium alkalisch macht, mit ameisensaurem Natrium versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. In ähnlicher Weise schlägt TENTELEW das Platin nieder, indem er die Platinchloridlösung mit Soda neutralisiert, in diese Lösung Asbest eintaucht und das Platin mit ameisensaurem Natrium ausfällt. Oder man amalgamiert Aluminium, behandelt es mit Wasser und erhitzt es nach dem Trocknen auf 400° (MACKERT, *D. R. P.* 486597). Hierbei bildet sich ein Überzug von Al_2O_3, der eine sehr große Reaktionsoberfläche hat. Eisenschwamm wird durch Reduktion von Eisenverbindungen mit Ammoniakgas bei über 600° hergestellt. Die Zerteilung kann aber auch durch chemische und physikalische Behandlung bewirkt werden, nämlich mittels Lockerung des Gefüges der im normalen Zustande kompakten Massen durch Schaffung von poröser, schaumiger oder blasiger Struktur. Vgl. *D. R. P.* 256962, 260009.

Nach MITTASCH und FRANKENBERGER (*Ztschr. Elektrochem.* 35, 922 [1929]) können Mehrstoffkatalysatoren mit ausgedehnter Oberfläche erhalten werden durch:

a) Mischen der Komponenten in Pulverform, ev. mit nachfolgendem Zusammenpressen.

b) Herstellung kompakter oxydischer Massen, die dann im Kontaktofen reduziert werden, wodurch ein poröses Material entsteht. Diese Arbeitsweise hat besonders Bedeutung beim Eisen, u. zw. in der Form, daß man Eisen samt den geeigneten Zusätzen im Sauerstoffstrom oxydierend schmilzt, wobei ein Oxyd (Fe_3O_4) entsteht, das nach dem Zerkleinern in den NH_3-Kontaktofen eingefüllt werden kann (Bd. I, 401, Fußnote, und 405).

c) Herstellung oxydischer Masse durch gemeinsame Fällung aus Lösungen oder durch Erhitzen von Nitratgemischen (Bd. I, 401, Fußnote, sowie z. B. *D. R. P.* 279582).

d) Tränken der Katalysatorsubstanz mit einer Lösung einer anderen Substanz. So wird z. B. (*BASF*, *D. R. P.* 140353) Kiesabbrand mit 0,9% *Pt* und nach *D. R. P.* 154084 des VEREINS CHEM. FABR. MANNHEIM Kiesabbrand mit 2% *As* beladen.

e) Benutzung von Legierungen. Mit einer Kalium-Natrium Legierung als Katalysator soll z. B. die Hydrierung von Rohnaphthalin mittels Wasserstoffs zu Tetrahydronaphthalin mit einer Ausbeute von 95% vor sich gehen (*F. P.* 609786, CIE. DE PRODUITS CHIMIQUES ET ELECTROMÉTALLURGIQUES ALAIS, FROGES ET CAMARGUE).

f) Benutzung von komplizierten Verbindungen, wie z. B. komplexen Ferrocyaniden, die in dem Kontaktofen in den aktivierten Katalysator übergehen (*D. R. P.* 285698, 286719, *Bayer*, s. auch MONT-CENIS-Verfahren, Bd I, 410).

Der zweite Weg der Vergrößerung der Reaktionsoberfläche besteht in der Verwendung von Kontaktträgern, die mit dem betreffenden Katalysator überzogen

werden. Als Kontaktträger dienen Sand, Quarz, Quarzit, Quarzglas, Glas, glasiertes und unglasiertes Porzellan, Steinzeug, Ton, Zement, Glimmer (vgl. Herstellung von Gasselbstzündern, Bd. II, 182), Meerschaum, Bimsstein, Kieselgur, Zeolithe, Asbest, Schlackenwolle, Wolle, Baumwolle, Gewebe, Kohle, Mineralien, lösliche und unlösliche Salze, Oxyde von alkalischen Erden, Schwermetallen, seltenen Erden, aber auch die Metalle selbst in Form von Blech, Draht, Spiralen, Körnern. (Über die Eigenschaften des Asbests s. WAESER, Schwefelsäurefabrikation III, 1521.)

Viele dieser Körper sind an und für sich Katalysatoren, meist aber nur von geringer Wirksamkeit; aber auch die leistungsfähigeren erfahren durch die Imprägnierung mit den Intensiv-Katalysatoren wie Platin eine bedeutend größere Zunahme der katalytischen Kraft, als die einfache Addition ergibt. Werden lösliche Salze als Kontaktträger benutzt, so gibt man vorteilhaft zu ihrer wässerigen Lösung die Lösung des Katalysators hinzu, z. B. Platinchlorid, verdampft die Mischung zur Trockne, calciniert den festen Rückstand, körnt das Endprodukt und sortiert es nach der Größe, wobei man den abfallenden Staub aussondert. Die bei der Calcination entstehende Gasentwicklung macht das Endprodukt mehr oder weniger porös (s. auch WAESER, a. a. O. 1663). Die Einzelstücke werden von SCHRÖDER-GRILLO mit Platinlösung bedüst und somit nur oberflächlich imprägniert. In dieser Weise verfährt z. B. das *D. R. P.* 102 244 von SCHRÖDER und der A. G. FÜR ZINKINDUSTRIE VORM. GRILLO, welche im *D. R. P.* 128 554 noch die Abänderung anbringen, daß die Calcination nach Ausbreitung der breiigen, ev. mit Zucker oder Leim gemischten Salze auf den Kontaktsieben (s. Kontaktapparate) bei der Kontakttemperatur vorgenommen wird, während sie von heißen Gasen durchströmt werden. Hierdurch bilden sich die geeigneten Durchtrittskanäle für die Gase. *BASF* (*D. R. P.* 131 871) stellt die porösen, aber tragfähigen Unterlagen für den Katalysator vor der Imprägnierung her, indem sie ein Gemisch von Salzen mit flüchtigen Säuren und Salzen mit flüchtigen Basen glüht. So ergibt das Gemenge von kohlensaurem Mangan mit Ammonphosphat eine sehr brauchbare Unterlage, die nach der Körnung mit Platinsalz getränkt wird. NEUENDORF (*D. R. P.* 127 846) bedient sich unlöslicher Salze als Kontaktträger, u. zw. der Sulfate alkalischer Erden, wie Barium und Calcium, die als lösliche Chloride oder organische Verbindungen (z. B. in Form essigsaurer, sulfosaurer Salze) mit Platinlösung getränkt und nach dem HARGREAVES-Verfahren (s. Salzsäure) durch Überleiten von schwefliger Säure und Luft in Sulfate verwandelt werden. Es entstehen so poröse, aber durchaus druckfeste Kontaktträger. Ebenfalls schwefelsaures Salz verwendet PROJAHN als Kontaktträger oder für sich als Kontaktsubstanz, indem er wasserfreie, schwefelsaure Tonerde benutzt, die, mit 0,3% Platin imprägniert, auf 1 *kg Pt* 6000 *kg* Schwefelsäureanhydrid in 24 h ergeben soll. Krystallisiertes Kupfersulfat wird von CLEMM mit Ton als Kontaktträger zusammengeknetet, geformt und gebrannt und ergibt dadurch eine poröse Kontaktmasse mit großer Oberfläche. Besondere Bedeutung hat die Imprägnierung von Zeolithen mit Vanadinsäure erhalten. Nach *A. P.* 1 657 753 (JÄGER und BERTSCH) sind solche Kontaktmassen besonders aktiv, in welchen die Zeolithe mit Vanadin in nicht austauschbarer Form und mit inerten Trägern wie Kieselgur physikalisch homogen verbunden sind. Näheres s. WAESER, a. a. O., 1736.

Man gibt den Kontaktträgern weniger die Form von Kugeln als von Linsen, Brocken, Platten, Scherben, kurz von Stücken von verhältnismäßig geringer Dicke. Handelt es sich um Pulver, die den Gasen großen Widerstand bieten würden, so kann man sie nach *D. R. P.* 475 555 (*I. G.*) in Erbsen verwandeln, indem man sie auf einem Transportband durch Auftropfen von Wasser zu Kugeln vereinigt, die aussortiert und getrocknet werden. Einen anderen Weg schlägt NITROGEN-GES. (*D. R. P.* 312 726) ein, indem sie ein hydraulisches Bindemittel verwendet und ohne Druck formt und nicht brennt. Hierdurch soll in bestimmten Fällen die Kontakttemperatur von 900 auf 500° herabgesetzt werden können. Auch Hochfrequenzströme hat man zur Formung von Kontaktmassen herangezogen, indem man die pulverförmigen Metalle unter Druck geformt und dann im Kraftfeld der Hochfrequenz gefrittet hat. Beliebt sind Ringe (nach RASCHIG-Art), Röhrchen und Stäbchen.

Nach *D. R. P.* 119 279 wird der Kern des Kontaktträgers aus einem gesinterten, nicht aufsaugefähigen keramischen Material hergestellt, aber mit einer ganz dünnen, porösen Schicht überzogen, die also nur eine winzige Kontaktschicht auf ihrer Oberfläche festhalten kann. Würde die obere poröse Schicht ganz fortfallen, so hätte der Katalysator keinen festen Halt und würde bereits bei mechanischer Beanspruchung, z. B. beim Abreiben, sich ablösen. Einfacher geht *D. R. P.* 188 503 vor: Die Innenporen des keramischen Trägers werden dadurch vor dem Eindringen des Katalysators geschützt, daß sie mit dem Reduktionsmittel getränkt werden, bevor das Ganze mit der Platinlösung in Berührung kommt. Es scheidet sich dann das Platinsalz nur an der Oberfläche ab, während die Porenfüllung später ausgelaugt wird. Noch weiter geht *D. R. P.* 218 725 im Porenverschluß. Die Poren werden mit Wasserglas und Schwefelsäure behandelt und füllen sich daher mit Kieselsäure an; erst dann erfolgt die Imprägnierung der Oberfläche. Über die Herstellung des Nickelkatalysators (auf Kieselgur niedergeschlagen) s. Fette, gehärtete, Bd. V, 171.

3. Die konstante Leistung der Kontaktmasse ist für die Ökonomie des Kontaktprozesses überaus wichtig. Sie setzt voraus, daß die Masse weder durch mechanische noch chemische Einflüsse beeinträchtigt wird und durch die sich am Kontakt abspielende Reaktion nicht verändert wird. Die mechanische Beeinträchtigung der Kontaktmassen äußert sich in Einhüllung der wirksamen Oberfläche, durch Flugstaub z. B., und kann verhältnismäßig leicht durch Waschung, Filtration der Gase oder durch Einschaltung teilweise ausgebrauchter Kontaktmassen beseitigt werden.

Bedeutend schwieriger dagegen ist die Ausschaltung der chemischen Einflüsse durch außerordentlich geringe Spuren von Fremdsubstanzen, den sog. Kontaktgiften, bzw. die Lähmung der Katalysatoren durch die Reaktionsprodukte selbst, wobei die Ausbeuten sinken, je nach dem Vergiftungsgrade ganz allmählich oder überraschend schnell, gewöhnlich aber ununterbrochen. Es sei diesbezüglich auf die Ausführung Vergiftungserscheinungen, Bd. **VI**, 485, verwiesen, sowie auf die betreffenden Beiträge in dieser Enzyklopädie. Siehe z. B. Ammoniak, Bd. **I**, 372, Methanol, Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w.

4. Die leichte Regenerierbarkeit der Kontaktmasse, welche ihre gleichbleibende Wirksamkeit verloren hat, spielt besonders da eine Rolle, wo es sich um wertvolle Katalysatoren handelt, wie z. B. bei den Verfahren zur Herstellung von SO_3 mittelst Platins. Vgl. darüber Schwefelsäure. Sehr oft, wie z. B. bei der Fetthärtung (Bd. **V**, 173), wird der ausgebrauchte *Ni*-Katalysator auf chemischem Wege aufgearbeitet, d. h. das *Ni* herausgelöst.

5. Der stabile Aufbau der Kontaktmasse wird erstens durch die innere Struktur, zweitens durch die Vorrichtungen zur Lagerung bedingt. Da die Masse den reagierenden Medien eine möglichst große Oberfläche darbieten soll, muß diese auch bei der Aufschichtung erhalten und gesichert werden. Feinpulverige Substanzen können daher nur unter ständiger Bewegung für katalytische Operationen verwendet werden, also durch Rühren, Umpumpen oder Zerstäuben, während körnige oder stückige Körper ohne weiteres ihre gesamte Oberfläche der Kontaktwirkung darbieten, vorausgesetzt, daß sie genügende Bruch- und Druckfestigkeit besitzen, auch wenn sie mehr oder weniger poros sind. Daher ist namentlich bei Herstellung von Kontaktträgern poröser Beschaffenheit das Bestreben darauf gerichtet, durchaus druckfeste Substanzen zu gewinnen, die bei höheren Temperaturen und höheren Schichten ihren Aufbau behalten. Am günstigsten sind körnige Substanzen, wie geschmolzene oder glasige Massen, Metalle, Metalloxyde, Kieselgur, Diatomeensteine, Kiesabbrand, Quarzit, Porzellan, Steinzeug, da sie in sich ausreichende Festigkeit haben; auch Ringe, Platten aus nicht zu brüchigen Materialien können mit Vorteil angewendet werden. Immerhin vermeidet man zu hohe Schichten bei der Lagerung der Kontaktmassen und schaltet am besten Zwischentragsiebe ein, womit der weitere Vorteil verknüpft ist, daß die einzelnen Schichten voneinander getrennt gelagert, mit verschiedenartigen Körpern besetzt und bei verschiedenen Temperaturen gehalten werden können. Gezwungen zu Zwischensieben ist man aber bei Benutzung von leicht zusammendrückbaren Kontaktsubstanzen, wie Asbestflocken, die nur in geringen Höhen gelagert werden können. Asbestgewebe, Drahtgespinste werden vorteilhaft zwischen Rahmen aufgespannt und durch besondere Begrenzungssiebe am Durchbiegen gehindert (VEREIN CHEM. FABRIKEN, *D. R. P.* 142855; s. auch Kontaktapparate).

Literatur s. Katalyse, Bd. **VI**, 491. *H. Rabe.*

Kopal s. Bd. **II**, 92.

Kopierschwarz SK und Kopierstiftviolett BB extra M (*I. G.*) sind eingestellte basische Farbstoffe für Kopierstifte (Bd. **II**, 518). *Ristenpart.*

Korallin, gelbes, ist das Gemenge von Natriumsalzen der p-Rosolsäure (s. Formel), oxydierter Rosolsäure, $C_{19}H_{16}O_6$, Methylrosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$, und Pseudorosolsäure, $C_{20}H_{16}O_4$.

HO–C₆H₄–C(=C₆H₄=O)–C₆H₄–OH

Das Säuregemisch entsteht durch Erhitzen von 1 Tl. Phenol mit ½ Tl. Schwefelsäure (66° *Bé*) und 0,6 Tl. Oxalsäure auf 120–130° und wurde bereits 1834 von P. RUNGE erhalten (*Poggendorf Ann.* **31**, 65, 512). Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol mit goldgelber Farbe löslich und dient zu Spritlacken und in der Photographie. Das Natriumsalz löst sich in Wasser und Alkohol fuchsinrot und dient zur Herstellung roter Lacke für Buntpapier. Rotes Korallin entsteht aus dem gelben durch Einwirkung von Ammoniak (teilweiser Übergang zu p-Rosanilin). *Ristenpart.*

Kork ist die aus einem besonderen Bildungsgewebe (Korkerzeuger oder Phellogen) durch Zellteilung in der Epidermis oder in tieferen Rindenschichten abgelagerte elastische pflanzliche Gewebeschicht, die sich überall dort findet, wo an Rinden oder Schalen eine zu große Wasserverdunstung verhindert werden soll. Im besonderen bezeichnet man als Kork oder Korkrinde die besonders stark entwickelte Korkschicht der Korkeichen. Der hauptsächliche Lieferant des Korkes ist die immergrüne Korkeiche, Quercus suber L., in geringerem Maße auch die sommergrüne spanische Eiche, Quercus occidentalis Gray. Die erstgenannte Art bildet in Europa selten größere Wälder, dagegen häufig in Algerien. Die Korkeiche wird 10—28 *m* hoch und 1—1,3 *m* stark; sie gedeiht am besten auf trocknen sandigen Bergabhängen und ist gegen Kälte besonders empfindlich. Nach 15—20 Jahren hat die Rinde des Baumes eine Stärke von 12—15 *cm* erreicht und wird nun zwischen Mai und Juni erstmalig geerntet. Die bis dahin sich immer wieder neu ergänzende Korkschicht, „männlicher Kork" oder „Jungfernkork", die wegen ihrer spröden, rissigen und brüchigen Beschaffenheit nicht zu Korkfabrikaten zu gebrauchen ist, wird durch Abschälen entfernt. Das erste Ernteprodukt und die nachfolgenden werden „weiblicher Kork" genannt. Je mehr Ernten gewonnen werden, desto besser und glatter wird der Kork. Im ganzen liefert ein Baum im Alter von 50—100 Jahren — er kann ein Alter von 150 Jahren und darüber hinaus erreichen — ungefähr 12—16 Ernten. Nicht geschälte Bäume werfen zeitweilig Kork von selbst ab („Fischerkorke").

Gewinnung. Mittels einer scharf geschliffenen, besonders geformten Axt, deren Stielende einen Keil bildet, werden in Entfernungen von 1 *m* gürtelförmige Einschnitte um den Baum gemacht; hierauf wird das Ganze durch 2—3 Längsschnitte wieder zerteilt, worauf die in dieser Weise abgegrenzte Rindenschicht mit dem Axtrücken locker geklopft und dann mit Hilfe des keilförmigen Stieles abgehoben wird. Die sortierten, von Moos, Flechten u. s. w. befreiten guten Rindenplatten werden sodann einige Minuten in kochendes Wasser gelegt oder mit Wasserdampf behandelt. Die durch diese Behandlung weicher und geschmeidiger gewordenen Korkstücke werden nun vorsichtig über glimmenden Holzkohlen getrocknet, dann zerschnitten und zu Paketen von 50—75 *kg* Gewicht zusammengelegt, die mit Hanfseilen, Alfafasern oder Bandeisen umwickelt werden. Der Korkhandel unterscheidet je nach der Dicke der Platten 4 Klassen von Korkrinde: 1. Dickes Holz, 31 *mm* und darüber; 2. reguläres Holz, 26—31 *mm*; 3. Bastardholz, 23—25 *mm*, und 4. dünnes Holz bis 22 *mm*. Jede dieser Klassen zerfällt wieder je nach der Elastizität und Undurchdringlichkeit der Rinde in 3—4 Qualitäten. Als wertvollste Korkrinde gilt die, welche mit guter Dichtigkeit und Elastizität die größte Dicke vereint. Der beste Kork wird aus Katalonien bezogen. Hier befinden sich die Korkwaldungen bei Gerona und La Yunquera Tosca. In Portugal kommen als für die Korkgewinnung nennenswerte Landschaften Alemtejo und Algarvien in Betracht. In Südfrankreich sind die Departements Lot-et-Garonne und Var anzuführen. Eine sehr bedeutende Korkproduktion hat Algier, namentlich in den Provinzen Algier und Oran, aufzuweisen.

Eigenschaften. Kork ist sehr leicht, besitzt das *spez. Gew.* 0,2 und weniger, ist außerordentlich geschmeidig, elastisch und von geringer Wärmeleitfähigkeit. Für Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, Alkohol, Äther und fette Öle, für Gase und Dämpfe ist er selbst bei hohem Druck undurchlässig. Bakterienkulturen und Pilze vermögen ebenfalls nicht durch Korke in Flaschen einzudringen, für viele Bakterien wirken Korkabkochungen tödlich. Bei längerem Liegen an der Luft, namentlich in der Kälte, wird der Kork hart, kann aber durch Einlegen in heißes Wasser wieder weich und elastisch gemacht werden. Kork ist nahezu unverweslich und gegen äußere Einflüsse sehr widerstandsfähig.

Seiner chemischen Natur nach (M. v. SCHMIDT, *Monatsh. Chem.* 25, 227, 302 [1904] und *Österr. Chemiker-Ztg.* **1911**, H. 21) besteht der Kork aus 58% Suberin, 22% Cellulose, 12% Lignin, 2% Cerin (Korkwachs, den Phytosterinen nahestehend), 1% Vanillin, Gerbsäure, Dekacrylsäure, Phellemsäure u. s. w., 5% Wasser. Suberin besteht aus Anhydriden und Polymerisationsprodukten höherer Fettsäuren: Phellonsaure $C_{22}H_{42}O_3$, Stearinsaure $C_{18}H_{36}O_2$ und Phloionsäure $C_{11}H_{21}O_4$. Phellonsäure ist eine vom Hexamethylen abgeleitete Monoxycarbonsäure mit zwei normalen Heptylgruppen. Vgl. ferner F. ZETZSCHE und Mitarbeiter, *Helv. chim. Acta* **10**, 346; **11**, 272.

Kork wird von konzentrierten Mineralsäuren, Chlor, Brom, Jod, den flüchtigen Verbindungen der Halogene, ferner von Wasserstoffsuperoxyd und Ozon, Ammoniaklösung, Terpentinöl und anderen ätherischen Ölen zerstört. Kork verbrennt mit hellleuchtender rußender Flamme und verbreitet dabei einen starken charakteristischen

Geruch. Das Verbrennungsprodukt ist Korkkohle, die als Korkschwarz oder Spanisch-Schwarz zu Druckerschwärze Verwendung findet. Bei der trockenen Destillation liefert der Kork einen neutral reagierenden Teer, aus dem man Benzol, Toluol, Naphthalin, Anthracen, Phenole, Ammoniak u. s. w. abgeschieden hat. Bei der Verschwelung von Korkschrot unter Druck erhält man Platten u. s. w. von kräftiger Bindung und hoher Druckfestigkeit. (Novoid-Korkmaterial.)

Die Prüfung des Korkes erfordert große Erfahrungen und erfolgt mehr nach den äußeren Merkmalen und nach dem Verwendungszweck als durch physikalische und chemische Untersuchungen. Im allgemeinen ist ein stark poröser Kork für die meisten Verwendungsgebiete nicht geeignet. Für besondere Zwecke bestimmt man die Wärmeleitungszahl, d. i. die Anzahl von *Cal*, die in der Zeiteinheit und bei einer Temperaturdifferenz von 1° zwischen den Endflächen einer Platte von 1 cm^2 für 1 *cm* Dicke hindurchfließt. Zur Berechnung der Zahl dient die Formel $W = \frac{K \cdot s(t_1 - t_2)}{d}$, wobei s die Fläche, $t_1 - t_2$ das Wärmegefälle, d die Dicke der Korkplatte und K die Konstante bedeutet, wenn die Temperaturdifferenz, die Fläche und die Dicke der Platte gleich 1 sind.

Verwendung. Wegen seiner Leichtigkeit und bedeutenden Elastizität findet der Kork eine sehr vielseitige Verwendung. Man fertigt daraus z. B. Schwimmgürtel, Korkjacken, Ankerbojen, Stoßkissen für Schiffe, Angelschwimmer, Unterlagen für Ambosse und Maschinen, Fahrradgriffe, Einlegesohlen, Huteinlagen, Korkliderungen und -dichtungen für Wasserleitungsrohren, Korkfedern für Lastwagen, schalldichte Isolierbaustoffe, Geschirrunterlagen, aus dünnen Korkblättchen Zigarettenhülsen, Etiketten für Weinflaschen, Reklameartikel u. s. w. Ungefähr 90% der gesamten Korkproduktion dienen aber der Herstellung der Korkstopfen oder Pfropfen für Flaschen, Kruken, Fässer u. s. w. Man unterscheidet Handschnitt- und Maschinenschnittstopfen. Erstere werden nur noch in beschränktem Maße hergestellt, hauptsächlich als die feinsten Korkstopfensorten (Champagnerkorken). Diese werden aus rechteckig oder quadratisch hergerichteten Korkstücken mittels eines dauernd gleichmäßig scharf gehaltenen Messers herausgeschnitten, hierauf gesäubert, poliert und geglättet.

Die Herstellung der Maschinenschnittstopfen geschieht in folgender Weise: Zuerst wird die Korkrinde durch Einweichen in heißem Wasser von der obersten Borkenschicht gereinigt. Dann gelangt sie in den Korkstreifenschneider, durch den sie mittels rotierender Messer in Streifen geschnitten wird. Aus diesen Streifen werden entweder durch die rohrförmigen rotierenden Messer der Korkenbohrmaschinen bereits Spezialkorken für bestimmte Zwecke, z. B. Bierkorken, herausgearbeitet, oder für gewöhnlich auf Korkwürfelmaschinen durch scharfe Hebelmesser gleichmäßige Würfel geschnitten. Von dieser Maschine werden die Korkwürfel zur Korkenrundschneidemaschine gebracht, in welcher sie zwischen 2 Klammern (Rosetten) festgemacht und dann durch ein langes, immer scharf gehaltenes Messer zugehobelt werden. Neuerdings verwendet man auch automatische Korkschneidemaschinen, die ungefähr 12 000 Stopfen pro Tag liefern. Die rundgeschnittenen Korken kommen dann zur Entstaubung und Reinigung in rotierende Siebtrommeln, in denen sie mit Wasser überbraust werden, hierauf in die Trockenanlage, wo sie auf etagenförmig übereinander gelagerten Horden mittels überhitzten Wasserdampfes getrocknet werden (*D. R. P.* 292 410). Alsdann werden die Korken zur Erzielung eines glatten, angenehmen Aussehens und einer Politur (des „Spiegels") der Korkenschleifmaschine zugeführt, von wo aus sie in die Korkensortier- und Korkenzählmaschine gelangen, in denen durch eine besondere Vorrichtung je 1000 Stück durch ein Glockenzeichen registriert werden. Die fertigen Korken können dann noch auf Wunsch in Korkenbrennmaschinen mit Firmenstempeln u. s. w., auch für manche Zwecke mit Durchbohrungen versehen werden und mit geeigneten Farbstoffen, namentlich Cochenillefarbstoff, rötlich gefärbt, ev. gebleicht werden. Verpackt werden die Korken zu „halben Ballen" von 15 000 Stück, und „ganzen Ballen" von 25 000–30 000 Stück. Die bei der Korkstopfenfabrikation sich ergebenden Abfälle werden zur Herstellung von Linoleum und Isoliermitteln verwendet.

Für die Bau-, Isolier- und Kältetechnik von Wichtigkeit sind die 1884 von GRUNZWEIG erfundenen Korksteine, die durch Vermengen von Korkschrot mit Kalk und Wasserglas als Bindemittel, Trocknen und Pressen in Plattenform als ein Material von durchschnittlichem *spez. Gew.* 0,24 erhalten werden. Aus Kork lassen sich ferner plastische Kunstwerke schneiden, z. B. Modelle von Landschaften, Bauwerken, Denkmälern u. s. w. (Phelloplastiken, um 1780 von AGOSTINO ROSA in Rom erfunden.) Die Erstlingskorkrinde oder männlicher Kork kann wegen ihrer großen Brüchigkeit und vielen Risse nicht zu den bisher angeführten Korkfabrikaten Verwendung finden; sie dient als Felsenimitation für Parkanlagen, Theater, photographische Ateliers, zum Einzäunen von Blumenbeeten, Laubengängen, zu Dachbedeckungen von Pavillons, Schutzhütten u. s. w.

Korkersatzmittel und *Kunstkork.* Materialien, die Kork in allen Eigenschaften gleichkommen, sind bis jetzt noch nicht gefunden worden. Zur Zeit des Weltkrieges, als Deutschland keine Zufuhr von Kork erhielt, versuchte man mit mehr oder weniger Erfolg, den Kork unserer heimischen Bäume, z. B. einer Ulmenart, Ulmus campestris var. suberosa, zu verwenden, doch war in den meisten Fällen die vorhandene Korkschicht nur sehr unbedeutend. Auch Holundermark, das Mark von Maisstengeln, das im Meere, oft an den Küsten treibende sog. „Seeholz" (*D. R. P.* 315 294), Torf (*D. R. P.* 315 201), besonders präparierte Nadelholznadeln (*D. R. P.* 334 527), ferner die Rinde der Schwarzpappel sowie holzartige Baumschwämme, z. B. Fomes pinicola, fanden Beachtung. Von ausländischen leichten Holzarten, sog. „Korkhölzern", wird namentlich das Holz des Mareabaumes, das ein sehr geringes *spez. Gew.* besitzt, als Korkersatz empfohlen. Als natürliche Ersatzmittel für Korkstopfen werden die weichen Holzarten (Pappel, Linde, Weide) nach zahlreichen Patenten und Gebrauchsmustern verwendet. Die daraus geformten Stopfen werden mit Einschnitten, Schlitzen, Rillen, Gewinden oder Ausbohrungen versehen und auch mit fasrigen Dichtungsmaterialien umhüllt. Andere Ersatzmassen für Korkstopfen aus künstlichen Materialien sind z. B. Cellulose-, Papier- und Papiermachémassen, Massen aus Casein, Lederabfällen u. s. w. Gemenge aus Kieselgur und Gips, aus denen Stopfen gebildet werden, die mit Pergamentpapier umgeben sind, erhärten nach dem Eintauchen in Wasser in wenigen Minuten (Korkersatz von SIMON). Ein auf chemischem Wege erzeugter Korkersatzstoff ist das nach *D. R. P.* 167 780 erzeugte Cupren (Bd. **III**, 466). Kunstkork besteht aus Korkschrot oder Korkmehl als Grundsubstanz, die mit geeigneten Bindemitteln, z. B. Nitrocelluloselösungen unter Zusatz von etwas Ricinusöl („Suberit", *D. R. P.* 66240), Viscoselösung, gehärtetem Leim, Kautschuklösung, einer Mischung von 6 Tl. Roggenmehl, 10 Tl. venezianischem Terpentin und 60 Tl. Wasser (*Seifensieder-Ztg.* **1911**, 144), Eiweißlösung (*D. R. P.* 185 714) u. s. w. vermengt und gepreßt wird.

Statistisches. Die Weltproduktion an Kork wird nach MEYER auf etwa 1 Million *dz* geschätzt. Verteilung der mit Korkeichen bestandenen Länderflächen und jährliche Produktion:

Portugal	500 000 *ha*	44 500 *t*	Tunis	82 000 *ha*	1 200 *t*
Algerien	426 000 „	15 900 „	Italien	80 000 „	3 800 „
Spanien	300 000 „	24 300 „	Corsica	15 000 „	1 600 „
Frankreich	139 000 „	12 000 „			

Deutschlands Ein- und Ausfuhr an Kork und Korkwaren im Jahre 1928:

Kork und Korkwaren	Einfuhr in 100 *kg*	Wert in 1000 RM.	Ausfuhr in 100 *kg*	Wert in 1000 RM.
1. Kork, zerkleinert	13 850	372	5 568	234
2. Zugeschnittene Korkplatten, -streifen, -würfel mit Rinde; runde Spunde, Korksteine, Ziegel, Röhren u. s. w.	1 299	99	30 900	1 655
3. Zugeschnittene Korkplatten u. s. w. ohne Rinde	3 788	1616	808	232
4. Korkpapier	26	43	163	259
5. Korkstopfen	14 432	6054	1 861	777
6. Andere Korkwaren	727	125	6 820	2 006

Literatur: E. MITTERMÜLLER, Die deutsche Korkindustrie. Eisenach 1909. – E. J. FISCHER, Korkersatzmittel, *Kunststoffe* 7, 89, 110 [1917]. – F. UTZ, Kork und Korkersatz, ebenda 9, 157, 174 [1919]. – A. KLAUBER, Monographie des Korkes. Berlin 1920. — P. KRAIS, Werkstoffe. Bd. **II**, 392. Leipzig 1921. – O. LANGE, Chemisch-technische Vorschriften. **II.** Bd., 83–92. Leipzig 1923. – W. OBST, Korkabfälle als Füllmaterial und Bindemittel für Kunststoffe. *Kunststoffe* 19, 25 [1929]. – W. DE B. Die Industrien des Korkes und seiner Derivate. Rev. gén. Matières plast. 3, 762 [1927]; 4, 213, 275, 399, 587 [1928]. – A. FUNARO und N. LOZACONO, Sughero, scorze e loro applicazioni. Milano 1909. – Enciclopedia universal ilustrada, Bd. 15, 518. Barcelona (behandelt insbesondere die spanische Korkindustrie).
E. J. Fischer.

Korkmetall ist eine Leichtlegierung aus 99,5% Magnesium mit 0,5% Zink (s. auch Magnesiumlegierungen).
E. H. Schulz.

Korund, künstlicher, s. Bd. **I**, 325, und Kunstkorund.

Kosmetik ist die Lehre von der Erhaltung bzw. Förderung der Schönheit des menschlichen Körpers und von der sich daraus ergebenden praktischen Anwendung der diesem Zwecke dienenden Mittel. Letztere umfassen sowohl die der speziellen Beseitigung und Verdeckung von Schönheitsfehlern dienenden Präparate und Methoden als auch solche, welche auf den Körper eine nach den jeweils herrschenden Begriffen allgemein verschönernde Wirkung ausüben.

Die Kosmetik ist ein Grenzgebiet; sie reicht auf der einen Seite in das Gebiet der Pharmakopoe, indem sie Präparate mit therapeutischen Eigenschaften umfaßt, auf der anderen Seite in dasjenige der Parfümerie, wenn die olfaktorische Wirkung der Präparate in den Vordergrund tritt. Während die Therapie bei der Heilung von körperlichen Gebrechen vor allem die Genesung im Auge hat, bedient sich die kosmetische Behandlung der Therapie lediglich als Mittel zur Beseitigung von Schönheitsfehlern. Da diese häufig in ursächlichem Zusammenhang mit Krankheitserscheinungen stehen, so begegnen sich beide Gebiete mitunter in Behandlungsweise und Wirkung, z. B. bei der Beseitigung von Hautausschlägen und Haarausfall. Andererseits kann auch reinen Parfümerien infolge ihres Gehaltes an Alkohol (Toilettewässer) oder ätherischen Ölen (aromatische Bäder) ein gewisser kosmetischer Wert nicht abgesprochen werden. Präparate mit ausgesprochener Heiltendenz, wie innerlich einzunehmende Mittel (Arsen, Eisen, Chinin und Hefepräparate), ferner Bestrahlungen, Massage und Gymnastik, chirurgische Eingriffe zur Korrektur einzelner Glieder (Nasen und Brüste), zur Verjüngung von Gesicht und Hals durch Spannen der schlaff gewordenen Haut, Einspritzen von plastischen Massen wie Paraffin zur Erzeugung von künstlichen Fettpolstern, gehören in das Gebiet der Therapie und Chirurgie. Es liegt im allgemeinen nicht im Sinne kosmetischer Präparate, schnell und kräftig zu wirken; sie sind meist Mittel des täglichen Gebrauchs, die ungefährlich sein sollen und durch regelmäßige Anwendung wirken.

Im allgemeinen fallen Gesundheit und Schönheit zusammen, daher dienen viele Kosmetika dazu, Gesundheit vorzutäuschen (Schminken, farbige Puder, Hautbräunungsmittel).

Über Geschichte der Kosmetik vgl. M. JOSEPH, Handbuch der Kosmetik, Leipzig 1912, H. TRUTTWIN, Handbuch der kosmetischen Chemie, Leipzig 1924 und F. WINTER, Handbuch der gesamten Parfumerie und Kosmetik, Wien 1927.

Hautpflege. Ihr Zweck ist die Erhaltung der physiologischen Funktionen der Haut, der Perspiration und Sekretion, durch Entfernung abgeschiedener Epithelien, überflüssigen Hautfettes, Schweißes und Unreinigkeiten, ferner die Beseitigung von Rissen, Rötungen, Pigmentmälern, Warzen, unerwünschten Haaren, Ekzemen, Flechten u. s. w.; er kann demnach zum Teil ein prophylaktisch-hygienischer, zum Teil ein therapeutisch-medizinischer sein.

Die Seife ist das wichtigste und verbreitetste Kosmetikum. Über ihre Herstellung und ihre Wirkungsweise s. Seife. Durch Zusätze, wie Resorcin, Phenol, Pyrogallol, Ichthyol, Tumenol, Teer, Schwefel u. a., lassen sich Seifen von besonderer Desinfektions- und Heilwirkung herstellen (s. Seifen, medikamentöse). Abgesehen von ihrem Hauptzweck als Reinigungsmittel und in Form von Spezialseifen werden Seifen wegen ihrer entfettenden, keratolytischen, schälenden und antiparasitären Wirkung als Zusatz zu zahlreichen Kosmetika verwendet. Über die Anwendungsform wird bei den einzelnen Präparaten berichtet.

Eine der wichtigsten kosmetischen Seifen ist die Rasierseife. Die barterweichende Wirkung beruht auf dem Gehalt an Kaliseife, die bei festen Rasierseifen zweckmäßigerweise in Form von Kaliumstearat bis zu 70% vorherrscht, während der Rest sich aus Natriumtalgseife und Cocosseife zusammensetzt. Es muß mit starken Laugen verseift werden, um wasserarme, feste Seifen zu erhalten; ein Zusatz von Glycerin macht die Seife milde und den Schaum beständig. Für Rasiercremes kann man ausschließlich Kaliseife verwenden. Über Fabrikation s. Seife.

Cremes gehören nach der Seife zu den wichtigsten Hautpflegemitteln. Es sind halbfeste, die Haut mehr oder weniger fettende Produkte, die aus den im Altertum verwendeten Salben hervorgegangen sind. Während diese jedoch sich ursprünglich

nur aus tierischen und pflanzlichen Fetten zusammensetzten, verfügt die moderne Kosmetik für ihre Cremes über eine weitaus größere Anzahl von Grundlagen. Die physiologisch wichtigsten sind infolge ihrer Resorbierbarkeit durch die Haut auch heute noch die Fettkörper, insbesondere Lanolin (s. Wollfett), welches bei größter Geschmeidigkeit sich durch eine außerordentlich große Fähigkeit, Wasser aufzunehmen, auszeichnet, und süßes Mandel- bzw. Aprikosenkernöl, ferner Olivenöl, Kakaobutter u. a. Diese zum Teil wenig haltbaren und zum Ranzigwerden neigenden Produkte (Kakaobutter und Lanolin sind verhältnismäßig am haltbarsten) hat man mit der Zeit ganz oder zum Teil durch die stabileren, jedoch wenig resorbierbaren Mineralfette, Vaseline und Paraffin, ferner durch Stearin, Bienenwachs, Walrat u. a. ersetzt. Eine besondere Gruppe bilden die durch Aufquellen mit Wasser erhaltenen Tragant-, Stärke-, Carragheen- und Gelatineschleime, die eine spezielle Art nicht fettender, durchsichtiger, auch Gelees genannter Hautpflegemittel darstellen (z. B. Kaloderma-Gelee von WOLFF & SOHN, Karlsruhe).

Der kosmetische Zweck einer Creme ist der, die Haut vor schädigenden Witterungseinflüssen (Sonne, Frost, Wind) zu schützen, präventiv die Haut geschmeidig und widerstandsfähig zu erhalten, das durch Austrocknen oder häufiges Waschen verlorengegangene Fett zu ersetzen und rissig und spröde gewordene Haut zu glätten. Diese Cremes können jedoch auch dazu dienen, in ihr gelöste oder in feiner Suspension befindliche Substanzen der Haut zuzuführen. Dies gilt besonders für medizinisch-kosmetische Mittel, für welche sich die Bezeichnung „Salbe" vorzugsweise erhalten hat. Es ist ein Erfordernis eines guten Hautpflegemittels, sich leicht in die Haut einreiben zu lassen, so daß die wirksamen Bestandteile von der Haut absorbiert werden können. Viele Hautpflegemittel gelten als Präventivmittel gegen Runzelbildung. Bei ihrer Anwendung geht die Wirkung ihrer Bestandteile meist mit der ihrer Anwendungsform (Massage) Hand in Hand. Die Form der wässerigen Emulsion begünstigt auch bei den sonst nicht resorbierbaren Stoffen außerordentlich die Aufnahme durch die Haut und erleichtert infolge ihrer Schlüpfrigkeit das mechanische Einreiben durch Massage.

Die Zusammensetzung der unzähligen im Handel befindlichen Cremes variiert in mannigfaltigster Art, je nachdem dem einen oder anderen Grundstoff größere Bedeutung zugelegt wird und je nachdem durch Zusätze verschiedener Art die Wirkung nach der einen oder anderen Richtung verändert werden soll. Es ist in dieser Beziehung der weiteste Spielraum gelassen.

Man unterscheidet in der Hauptsache 2 Gruppen von Cremes, die fettenden (sog. Nachtcremes) und die nichtfettenden (sog. Tagescremes). Die Hauptvertreter der erstgenannten Gruppe finden sich als sog. Cold-Cremes im Handel. Die Cold-Creme ist ein klassisches Hautpflegemittel und stellt in ihrer ursprünglichen Form eine Emulsion von Wachsarten und süßem Mandelöl mit Wasser dar. Sie hat im Laufe der Zeit durch Zusätze von anderen Fettkörpern, Stearin, Walrat sowie Mineralfetten, zahlreiche Abwandlungsformen erfahren. Nichtfettende Cremes sind meist Stearin-Wasser-Emulsionen, denen Glycerin, Borax und andere Zusätze beigefügt sind.

Durch die Bezeichnung „fettlos", die häufig für diese Cremes gebraucht wird, soll nicht gesagt sein, daß die Creme keine Fettsubstanzen enthält; diese treten jedoch bei den nichtfettenden Cremes quantitativ oder in ihrer äußeren Auswirkung auf die Haut derart zurück, daß letztere nach dem Gebrauch kein fettiges Aussehen aufweist. Nach dem Gebrauch einer guten Tagescreme soll die Haut ein mattes Aussehen haben und sich sammetweich anfühlen. Für eine der bekanntesten dieser Cremes hat die herstellende Firma den bezeichnenden Namen „Mattcreme" eingeführt (F. MÜLHENS, Köln a. Rh. Gesch. Wortzeichen 403 160).

Die technische Herstellung aller dieser Cremes besteht im Prinzip darin, daß einerseits die nicht wasserlöslichen Bestandteile zusammengeschmolzen werden, andererseits eine Lösung der

in Wasser löslichen Substanzen bereitet wird und bei etwa 60—70° unter kräftigem Rühren der eine der beiden Ansätze in dünnem Strahl zu dem anderen gefügt wird. Nachdem dies beendet und die Masse eine sahneartige Konsistenz angenommen hat, rührt man langsam bis zum Erkalten durch. Das Wesentliche bei der ganzen Operation ist das Erreichen einer möglichst feinen und vor allen Dingen haltbaren Emulsion. Schlecht zubereitete Cremes scheiden nach einiger Zeit Wasser ab, verfärben sich und zeigen schlechten, ranzigen Geruch.

Man unterscheidet chemische und mechanische Emulsionen. Chemische Emulsionen werden gebildet von verseifbaren Fetten und Ölen durch unzureichende Verseifung mit schwachen Alkalien, wie Pottasche, Borax, Natriumcarbonat, Ammoniak. Mechanische Emulsionen lassen sich auch aus nicht verseifbaren Körpern, wie Mineralölen, Harzen und Balsamen, herstellen. Zur Beförderung der Haltbarkeit, insbesondere der mechanischen Emulsionen, ist ein Zusatz von stabilisierenden Stoffen, sog. Emulgatoren, wertvoll. Schleimige Verdickungsmittel, wie Tragant, Gummi, Gelatine, wirken in diesem Sinne günstig, ferner Seifen, insbesondere Kaliseifen, in Verbindung mit hydrierten Naphthalinderivaten (Methylhexalin), Lanolin, Ricinusöl, sulfuriertem Ricinusöl (Türkischrotöl), aromatischen Sulfosäuren (Naphthalinsulfosäuren) u. a. Sehr gute Dienste als Emulgatoren leisten einige in neuester Zeit in den Handel gekommene Spezialprodukte, Physiole (POLYDYN-WERKE, Prag), d. s. aus Tragant, Gummi, Weizenmehl gewonnene Polysacharide, Tegin (T. GOLDSCHMIDT, Essen), eine esterartige bei 57° schmelzende wachsähnliche Verbindung, Cimol (L. PFEIFFER, Mannheim), ein türkischrotölartiges Produkt, ferner Triäthanolamin, $N(C_2H_4 \cdot OH)_3$.

Die am häufigsten angewendete chemische Emulsion ist die Stearinemulsion, vor allem für die nichtfettenden Cremes. Chemische und mechanische Emulsionen sind häufig gleichzeitig vorhanden, wobei die chemische Emulsion die Stabilisierung der mechanischen unterstützt.

Die zum Ranzigwerden oder zur Pilzgärung neigenden Bestandteile der Cremes (pflanzliche und tierische Fette und Öle sowie Schleime) machen es notwendig, Konservierungsmittel zuzusetzen. Ein altbewährtes Mittel zu diesem Zweck ist Benzoe. Die Konservierung geschieht in der Weise, daß man die zur Zersetzung neigenden Fette und fetten Öle vor ihrer Verwendung in der Wärme mit Benzoe unter Zusatz von entwässertem Natriumsulfat maceriert, indem man diese fein gepulvert in einem Säckchen in die Flüssigkeit hängt. Schleime konserviert man durch Zusatz von Formaldehyd; andere ältere Konservierungsmittel, wie Benzoesäure, Salicylsäure, Borax, Natriumbenzoat (0,2—0,5%), können ebenfalls zur Konservierung von Cremes eingearbeitet werden. Ein neueres Konservierungsmittel ist der unter dem Namen Solbrol (*I. G.*) oder Nipagin (NÄHRMITTELFABRIK PENNER, Berlin) im Handel befindliche p-Oxybenzoesäuremethylester. Er ist physiologisch indifferent und, zu ½% zugesetzt, sowohl in Fetten als auch in Schleimen sehr wirksam. Auch ätherische Öle, wie Nelken-, Zimt- und Wintergrünöl, wirken gärungshemmend.

Zur Anwendung dürfen nur Ausgangsmaterialien reinster Art kommen, und die bereiteten Cremes müssen vor der Parfümierung möglichst hell und geruchlos sein. Ein Verdecken schlecht riechender Creme-Grundmassen durch Parfümierung ist niemals möglich und erweist sich beim Lagern immer als zwecklos. Die Parfümierung einer Creme ist nicht Selbstzweck, sondern nur Hilfsmittel; sie soll daher so diskret wie möglich sein.

Tagescreme: 100 Tl. Stearin, 45 Tl. Aprikosenkernöl, benzoiniert, 9 Tl. Borax, 10 Tl. Pottasche, 85 Tl. Glycerin, 745 Tl. destilliertes Wasser, 6 Tl. Parfümessenz. — Cold-Creme I. (ältere Vorschrift): 5,5 Tl. Walrat, 6 Tl. Wachs, weiß, 47,5 Tl. süßes Mandelöl, 0,5 Tl. Borax, 40 Tl. Rosenwasser, 0,5 Tl. Rosenessenz. II. 75 Tl. Walrat, 145 Tl. Wachs, weiß, 125 Tl. Stearin, 400 Tl. Vaselinöl, weiß, 25 Tl. Borax, 3 Tl. Natriumbenzoat, 220 Tl. Wasser, 7 Tl. Rosenessenz. Fettcreme: 10 Tl. Vaselinöl, weiß, 15 Tl. Lanolin, 5 Tl. Wachs, 4,5 Tl. Ceresin, 15 Tl. Tegin, 50 Tl. Wasser, 0,5 Tl. Parfümessenz. — Gallerte: 5 Tl. gepulverten Tragant mit 50 Tl. Glycerin anreiben und langsam unter Schütteln 500 Tl. Rosenwasser und 50 Tl. Alkohol zufügen, sodann auf 40° erwärmen und rühren. Gelee: 600 Tl. Glycerin, 100 Tl. Honig, 25 Tl. Gelatine, 2 Tl. Formalin, 275 Tl. Wasser. — Lippenpomade: 43 Tl. Kakaobutter, 43 Tl. Ceresin, 14 Tl. Olivenöl, benzoiniert, 0,1 Tl. Rosenöl.

Cremes können auch als Vehikel für inkorporierte Substanzen dienen, die der Haut zugeführt werden sollen. Je nach diesem Zusatz werden den Cremes besondere Eigenschaften, meist therapeutischer Art, zugeschrieben. Alaun, Bleiacetat, Borsäure, Campher, Borax, Euresol (Resorcinmonoacetat), Formaldehyd, Ichthyol, Salicylsäure, Schwefel, Teer, Resorcin, Quecksilberchlorid, Zinksulfat werden als Zusätze zur Bekämpfung der mannigfaltigen Formen von Hautausschlägen, Haarkrankheiten, übermäßiger Schweißabsonderung, Frostbeulen u. s. w. herangezogen. Als rein kosmetische Zusätze kommen Glycerin, Honig, Seife, Zucker und Citronenöl in Betracht.

Borvaseline: 100 Tl. pulverisierte Borsäure, 900 Tl. Vaseline. — Präservativ-Fußcreme: 66 Tl. Kaliseife, 20 Tl. gelbe Vaseline, 8 Tl. Zinkoxyd, 6 Tl. destilliertes Wasser. Hühneraugenpflaster: 48 Tl. weißes Wachs, 8 Tl. Fichtenharz, 12 Tl. Terpentin, 16 Tl. Vaseline, 8 Tl. Perubalsam, 8 Tl. Salicylsäure.

Es kommen im Großhandel bereits zusammengesetzte Cremegrundlagen unter Spezialnamen auf den Markt, wie Mitin (nach JESSNER), ein mit Seife und Serum versetztes Fettsäuregemisch, Resorbin (*I. G.*), eine Mischung von Mandelöl, Gelatine, Seife und Wachs, Fetron (97% Vaseline und 3% Stearinsäureanilid), Cearin

ein Gemisch von 5% Carnaubawachs, 15% Ceresin, 80% Vaselinöl, Vasogen (Vaselinöl mit ölsaurem Ammon), ferner die Eiweiß- und Fettsubstanzen der Milch enthaltenden Milchsalbengrundlagen (CHEM. FABRIK MILKEL, Hamburg) u. a., die als solche oder als Vehikel für andere Substanzen Verwendung finden können.

Von besonderer Bedeutung sind die als Hautnahrung bezeichneten Zusätze, welche infolge ihrer Assimilationsfähigkeit physiologisch wirken und die Funktionen der Haut und der Muskelgewebe unterstützen sollen. Hierher gehören Cholesterin, (Bd. **III**, 376), Eucerin (Bd. **IV**, 702), Lecithin (s. Lipoide). Letzteres läßt sich, in Oliven- oder Erdnußöl gelöst, zu 5–10% der Cremeunterlage einverleiben. Eine aus Eucerinum anhydricum und Wasser hergestellte Wasser-Öl-Emulsion ist die bekannte Nivea-Creme (P. BEIERSDORF & Co., Hamburg). Auch Hormone, gewonnen von langlebigen und stark regenerationsfähigen Panzertieren tropischer Länder, finden in einem modernen Hautverjüngungsmittel (Amor Skin) Anwendung und sollen auf die nicht mehr genügend aktionsfähigen Reizstoffe der welken Haut belebend und die Oberhaut straffend wirken. Das Studium der physiologischen Wirksamkeit dieser Mittel ist noch nicht abgeschlossen.

Im Zusammenhang hiermit mögen die sog. Hautfunktionsöle Erwähnung finden, in welchen infolge des stetigen Anwachsens der Sportbewegung, insbesondere der Mode der Luft- und Sonnenbäder, die Salben des Altertums ihre Auferstehung feiern. Sie bestehen aus pflanzlichen nichttrocknenden Ölen (Olivenöl, Erdnußöl), oder Emulsionen von solchen, mit oder ohne Zusatz eines Hautnährstoffes (s. o.) und eines nicht reizenden ätherischen Öles. Mineralöle sind, da nicht resorbierbar, unwirksam und höchstens in geringem Prozentsatze zulässig, um das Festwerden der Öle in der Kälte zu verhindern.

Muskelöl: 60 Tl. Olivenöl, benzoiniert, 35 Tl. Paraffinöl, 2 Tl. Lavendelöl oder Fichtennadelöl, 0,5 Tl. Cholesterin (letzteres soll sich im Sonnenlicht oder bei ultravioletter Bestrahlung in Provitamin umsetzen und stimulierend auf das Muskelgewebe wirken).

Durch Einarbeiten von Deckmitteln, wie Zinkoxyd, Titanoxyd, Kieselgur, Stärke, Pudergrundmassen in Cremes wird der Zweck verfolgt, nach dem Eindringen der Salbengrundlage in die Haut eine dünne Schicht zu hinterlassen, die puderartig und zugleich aufsaugend auf die Hautausscheidungen wirkt. Eine der bekanntesten und ältesten Cremes dieser Art ist die Creme SIMON.

Gesichtspaste: 100 Tl. Titanoxyd und 50 Tl. Vaselinöl, weiß, werden innig verrieben und mit einer aus 180 Tl. Stearin, 18 Tl. Pottasche, 1200 Tl. Orangenblütenwasser und 500 Tl. Glycerin bereiteten Cremegrundlage vermischt.

Schönheitswässer sind Hautpflegemittel, welche unter dem Namen Lilienmilch, Lait de Beauté, Mandelmilch, Gurkenmilch u. a. als wässerige Lösungen, Emulsionen und Aufschwemmungen in den Handel kommen. Sie üben entweder lediglich eine reinigende Wirkung aus, oder sie erfüllen ähnlich wie die zuletzt besprochene Cremeart zum Teil den Zweck der Cremes (Zuführung von Fett, Wachs und anderen Körpern), zum Teil den der Puder (entfettende und leicht deckende Wirkung). Sie dürfen nur milde wirken und dementsprechend die Haut angreifende Mittel, wie Alkalien, nur in beschränktem Maße enthalten. Die häufig vorkommenden, unter dem Namen Mitesser bekannten Unreinheiten sind Talgpfröpfchen, die sich durch Verhärtung sekretierten Fetts in den Talgdrüsen festsetzen und an der Hautoberfläche durch Schmutzteilchen dunkel gefärbt sind. Man entfernt sie durch aufweichende Mittel.

Schönheitswasser zur täglichen prophylaktischen Pflege: I. 20 Tl. Borax, 850 Tl. Rosenwasser, 150 Tl. 96%iger Alkohol. II. 70 Tl. 96%iger Alkohol, 28 Tl. destilliertes Wasser, 1,5 Tl. Glycerin, 0,5 Tl. Kölnischwasseröl. – Gesichtswasser gegen Hautunreinigkeiten (z. B. Mitesser): 3 Tl. Schwefelmilch, 1 Tl. Pottasche, 96 Tl. Rosenwasser. – Lilienmilch: 16 Tl. Zinkoxyd, 16 Tl. Talkum, weiß, 8 Tl. Calcium carbon. praecip., 60 Tl. Glycerin 28° *Bé*, 20 Tl. Kölnischwasser, 880 Tl. Orangenblütenwasser. Ein Zusatz von Borax zum Waschwasser leistet gute Dienste (Kaiserborax).

Hierher gehören auch die sog. Toilettewässer und Toiletteessige. Die wirksamen Bestandteile sind Alkohol, ätherische Öle und Essigsäure. Sie wirken bei der Benutzung in Waschwasser oder bei Abreibungen, indem sie die

Blutzirkulation anregen und erfrischend auf die Geruchsnerven einwirken. Der Essig wirkt adstringierend, desinfizierend und gegen Schweißsekretion, ferner bei der Benutzung nach dem Rasieren auch neutralisierend auf die Wirkung der Seife.

Lavendelwasser: 50 Tl. Lavendelessenz, 1000 Tl 80%iger Alkohol. — Toiletteessig: 25 Tl. Eisessig, 5 Tl. Essigäther, 3 Tl. Kölnischwasseressenz, 1 Tl Nelkenöl, 2,5 Tl. Citronenöl, 2 Tl. Bergamotteöl, 1,5 Tl. Neroliöl, 500 Tl. 96%iger Alkohol, 500 Tl. destilliertes Wasser. — Rasierstein (Alaunstein zum Verschließen kleiner Schnittwunden nach dem Rasieren): 100 *g* Alaun werden heiß in destilliertem Wasser gelöst, auf 100 *g* eingedampft, mit 2 *g* Menthol, 2 *g* Glycerin, 0,5 *g* Borax, 0,1 *g* Formalin versetzt und in Metallformen gegossen.

Hautbleichmittel dienen zur Entfernung von natürlichen oder künstlichen Hautfärbungen, wie sie in Sommersprossen, Leberflecken, senilen, dunklen Warzen einerseits, in Tätowierungen andererseits vorliegen. Bleichend im direkten Sinne wirken nur die auf der Bleichwirkung des Sauerstoffs beruhenden Präparate, während alle anderen zum Teil ätzend, zum Teil als Schälmittel wirken. Sauerstoffbleichmittel sind das Wasserstoffsuperoxyd und die sich von diesem ableitenden Verbindungen, wie Natriumsuperoxyd, Magnesiumsuperoxyd, das Additionsprodukt von H_2O_2 an Harnstoff und vor allen Dingen das Natriumperborat in Form von Lösungen oder als Zusatz zu Cremes. Bei allen Wasserstoffsuperoxyd in gebundener Form enthaltenden Präparaten beugt man einem keratolytisch (haut zerstörend) wirkenden Einfluß der bei der Sauerstoffabgabe entstehenden Hydroxyde, besonders der Alkalihydroxyde, durch Zufügen von Borsäure vor. Auch Wein- und Citronensäure können diesem Zwecke dienen.

Sommersprossencreme: 7 Tl. weißes Wachs, 100 Tl. Lanolin, 3,5 Tl. Olivenöl, benzoiniert, werden geschmolzen und hierzu eine Lösung von 10 Tl. Borax, 10 Tl. Natriumperborat, 2 Tl. Borsäure in 50 Tl. Rosenwasser gegeben. Besser haltbar ist, da wasserfrei: 15 Tl. Natriumperborat, 10 Tl. Borsäure, 75 Tl. amerikanische Vaseline. — Sommersprossenpuder: 700 Tl. Talkum, 300 Tl. Natriumperborat. Am besten wirken flüssige Präparate (3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung).

Pigmentmäler können ferner zerstört werden durch Quecksilberpräparate (weißes Quecksilberpräcipitat, Quecksilberchlorid), Wismutpräparate (Wismutoxychlorid, Wismutsubnitrat), oder auch durch Einwirkung von Säuren (Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Borsäure, Carbolsäure). Zur Behandlung von dunklen Warzen und Verhornungen eignet sich vor allem Milchsäure, welche die gesunde Haut nicht angreift. Bei Anwendung stärker ätzender Mittel, wie Carbolsäure oder auch Trichloressigsäure, wird die umliegende Haut bei der Behandlung zweckmäßiger Weise durch Collodium oder Heftpflaster geschützt.

Beispiele: I. 45 Tl. Hydrargyr. praec. alb., 90 Tl. Wismutsubnitrat, 865 Tl. Vaseline, 82 Tl. II. Stearin-Cremegrundlage, 8 Tl. Wismutoxychlorid. — Hühneraugencollodium: 10 Tl. Salicylsäure, 10 Tl. Milchsäure, 80 Tl Collodium.

Sonnen- und Gletscherbrand, d. h. Hautentzündungen, welche durch allzu intensive Sonnenbestrahlung hervorgerufen werden, können durch Produkte, welche als Filter zur Absorption der ultravioletten Strahlen dienen, verhindert werden. Ocker, Bolus, Ichthyol, Chininsulfat, Äsculin (Glukosid der Roßkastanie), Salol, Tannin dienen solchen Zwecken. Sie finden ausgedehnte Verwendung in den bei Luft- und Sonnenbädern beliebten Cremes und Ölen (s. Hautfunktionsöle), durch welche ohne Schädigung sukzessive eine gleichmäßige Bräunung der Haut erzielt werden kann. Da die Bildung von Pigmentmälern auf individueller Veranlagung beruht, ist ihre Entfernung meist nur vorübergehend.

Gletscherpuder: 100 Tl. Reismehl. 100 Tl. Talkum, 5 Tl. Lanolin, 40 Tl. Ocker oder Bolus.

Bei Tätowierungen helfen nur sehr energische Eingriffe, die meist wiederholt werden müssen, z. B. mit fester Kohlensäure durch Nekrotisierung des Gewebes. Es bleiben jedoch leicht Narben zurück.

Puder ist in den letzten Jahrzehnten ein ungeheurer Konsumartikel geworden, Gesichtspuder infolge des immer stärker gewordenen Bedürfnisses nach kosmetischen Korrekturen, Körperpuder im Zusammenhang mit der wachsenden Sportbewegung. Puder soll die Schweiß- und Fettsekretionen der Haut aufsaugen, üblen Ausdünstungen vorbeugen und glänzender, fetter Haut ein mattes Aussehen verleihen (Gesichts-

puder). In größerer Menge aufgetragen, wirkt er deckend und nähert sich in seiner Wirkung den Schminken. Die Wirkung ist zeitlich recht beschränkt. Die beste und älteste Pudergrundlage ist die Reisstärke (Poudre de riz), dazu kommen Kaolin und Talkum, zwar schwerer, aber billiger und sehr absorptionskräftig, ferner in geringen Mengen das sehr voluminöse Magnesiumcarbonat, für billige Sorten auch Calciumcarbonat und zur Erhöhung der Deckkraft kleine Mengen Zinkoxyd (die Verwendung von Zinkstearat ist in Deutschland verboten), Titanoxyd, Berylliumoxyd, Berylliumstearat, Magnesiumstearat.

Die Bereitung von Puder geschieht, soweit sie nicht im Kleinbetrieb mit der Hand vorgenommen wird, in eigens dafür konstruierten Mischmaschinen; mit diesen ist gleichzeitig eine Siebevorrichtung verbunden, durch welche das Gemisch mit Hilfe von Bürsten getrieben wird. Das Färben ist nicht ganz einfach und bedarf großer Sorgfalt, damit gleichmäßige Tönung erreicht wird. Es geschieht durch sukzessives Verreiben und Mischen mit Erdfarben, wie Ocker, Bolus, Sienaerde oder auch vielfach mit organischen Farbstoffen. Die gefärbten Puder umfassen die ganze Farbenskala in Pastelltönen von Weiß über Rosa, Fleischfarben (Chair), Creme, hellblau bis zu Braun und Violett. Körperpuder sind weiß. Die Parfümierung erfolgt nach dem Sieben in gleicher Weise durch sukzessives Mischen.

Gesichtspuder: 600 Tl. Reismehl, 200 Tl. Talkum, 100 Tl. Magnesiumcarbonat, 40 Tl. Magnesiumstearat, 60 Tl. Zinkoxyd, 10 Tl. Parfümöl. – Fettpuder: 450 Tl. Reismehl, 350 Tl. Talkum, 100 Tl. Calciumcarbonat, 60 Tl. Magnesiumcarbonat, 20 Tl. Vaselinöl, 20 Tl. Puderparfüm. – Körperpuder: 900 Tl. Talkum, 90 Tl. Zinkoxyd, 10 Tl. Salicylsäure. – Schweißpuder: 500 Tl. Talkum, 80 Tl. Calciumcarbonat, 80 Tl. Magnesiumcarbonat, 170 Tl. Alaun, 85 Tl. Salicylsäure, 70 Tl. Alkohol, 15 Tl. Lavendelöl. – Fußschweißpuder: 1 Tl. Salicylsäure, 2 Tl. Borsäure, 2 Tl. Weinsäure, 10 Tl. Zinkoxyd, 85 Tl. Talkum. – Kinderpuder: 1000 Tl. Talkum, 6 Tl. Cold-Creme, 1 Tl. Lanolin, 3 Tl. Benzoetinktur.

Im Laufe des letzten Jahrzehnts wurde der lockere Gesichtspuder zum Teil durch den festen Puder verdrängt; aus der immer mehr um sich greifenden Sitte der Dame, ihren Puder stets bei sich zu führen, hat sich die Notwendigkeit ergeben, diesen in eine handliche Form zu bringen. Die Grundmasse für den Kompaktpuder kann im Prinzip die gleiche sein wie für den lockeren Puder. Es muß ihr jedoch ein Bindemittel zugegeben werden; als solches eignet sich vorzüglich Gips; in besonderen Fällen auch Tragantschleim. Man unterscheidet das Gieß- und das Preßverfahren.

Gießverfahren: 135 Tl. Talkum, 125 Tl. Kaolin, 35 Tl. Magnesiumcarbonat, 35 Tl. Titanoxyd werden mit 170 Tl. Gips, 480 Tl. Wasser, 20 Tl. Parfümöl zu einem steifen gießbaren Brei angerieben und in kleine, leicht eingefettete Mulden gegossen, die zur Erleichterung des Austrocknens mehrfach fein durchlöchert sind, und auf der Oberfläche glatt gestrichen; durch Aufkleben einer Papp- oder Glasscheibe auf diese erhält der Puderstein einen gewissen Halt und läßt sich nach dem Trocknen an mäßig warmer Luft leicht aus der Form nehmen und in die Puderdosen einsetzen.

Preßverfahren: Dieses erfordert kleine Handpressen oder spezielle kompliziertere Maschinen mit mechanischer Einfüllvorrichtung (F. KILIAN, Berlin); die Auswahl geeigneter Grundstoffe und deren Mischungsverhältnis ist hier besonders wichtig. Zu hart gepreßter Puder ist an der Oberfläche glänzend und läßt sich nicht abreiben. Beispiel: 200 Tl. Tragantschleim (2 Tl. Tragant, 10 Tl. Glycerin, 188 Tl. Wasser) werden mit 320 Tl. Talkum, 260 Tl. Kaolin, 40 Tl. Zinkoxyd, 160 Tl. Reismehl, 20 Tl. Parfümöl innig vermischt, gepreßt und getrocknet. Zur Vermeidung des Anklebens wird zwischen Stempel und Pudermasse ein jedesmal zu erneuerndes Stückchen Seidenpapier gelegt.

Schminken leiten sich von den Pudern ab, dienen jedoch lediglich Deckzwecken. Es gibt trockene Schminken (Deckpuder), Schminkpasten, kompakte Trockenschminken (= Kompaktpuder), flüssige Schminken, Schminkstifte (Augenbrauen- und Lippenstifte) und Fettschminken. Letztere werden mit Ausnahme der Augenbrauen- und Lippenstifte ausschließlich bei künstlicher Beleuchtung angewendet (Bühne, Maskerade). Die Grundlagen sind dieselben, die bei der Puder-, Pomaden- und Fettcremefabrikation verwendet werden. Zur Färbung dienen natürliche und künstliche Farbstoffe (Zinkweiß, Titanoxyd, Kreide, Wismutweiß, Ruß, Erdfarben, Carmin, Safflorrot, Ultramarinblau, Eosin, Rhodamin u. s. w.). Die Eigenschaft des Alloxans, erst im Kontakt mit der Haut unter dem Einfluß ammoniakalischer Ausdünstungen rote Färbung zu erzeugen, wird in neueren Präparaten ausgenutzt (Khasana-Superb-Lippenstift, Khasana-Superb-Creme, Dr. M. ALBERSHEIM, Frankfurt a. M.).

Schminkpuder (Weißbasis): 450 Tl. Talkum, 400 Tl. Kaolin, 75 Tl. Magnesiumcarbonat, 75 Tl. Zinkoxyd. Für Schminkpuder Rosa werden 0,2 Tl. Carmin, mit Ammoniak angefeuchtet,

untergemischt. — Schminkpasten werden durch Anreiben von Trockenschminken in Tablettenform mit Wasser erhalten. — Fettschminke (Weißbasis) I: 54 Tl. Zinkweiß, 32 Tl. Vaselinöl, 10 Tl. Wachs, 4 Tl. Kakaobutter; II: 50 Tl. Titanoxyd, 40 Tl. weiße Vaseline, 10 Tl. Ceresin. Durch Einarbeiten von Farbstoffen lassen sich alle gewünschten Nuancen erhalten. Z. B. Wangenrot, flüssig: 1 Tl. Eosin, 200 Tl. Alkohol, 800 Tl. destilliertes Wasser. — Gesichtsemail (zum Verdecken von Runzeln): 25 Tl. feste Gelatine, 25 Tl. Wasser, 26 Tl. Glycerin, 17 Tl. Zinkoxyd, 7 Tl. Borsaure. — Augenbrauenstifte: 440 Tl. Ceresin, 120 Tl. Stearin, 240 Tl. Vaselinöl, 175 Tl. Vaseline, weiß, 25 Tl. Paraffin, 250 Tl. Braunfarbe, fettlöslich (für Braun), 60 Tl. Lampenruß (für Schwarz). — Lippenstifte: 850 Tl. Fettkörper (s. Augenbrauenstifte), 90 Tl. Talkum, 60 Tl. Titandioxyd, 2,5 Tl. Alkannin (für schwach färbende Stifte), oder zur Erzielung leuchtender Färbungen; 10—25 Tl. Carmin, ev. unter Zusatz giftfreier fettlöslicher Teerfarbstoffe, die in Vaseline vorgelöst werden; Parfümierung mit 1 Tl. Vanillin und tropfenweisem Zusatz von Bittermandelöl oder mit Rosen- oder Veilchenessenz.

Der Verbrauch von Schminken im täglichen Leben hat in den letzten Jahren einen Umfang angenommen, der insbesondere Lippen- und Augenbrauenstifte neben Kompaktpuder zu den größten Konsumartikeln der kosmetischen Industrie macht.

Haarpflegemittel. Haarwässer. Ihre Grundwirkung soll erfrischend, reinigend, desinfizierend und in den meisten Fällen entfettend sein. Die ästhetische Wirkung der rein kosmetischen Kopfwässer (im Gegensatz zu den medizinischen) wird erhöht durch Parfümierung. Ein Einfluß auf das Wachstum der Haare ist, soweit nicht besondere Mittel zugesetzt werden (s. u.), darin zu erblicken, daß durch die reinigende, entfettende (Alkohol von 50—90%) und desinfizierende (Zusatz von ätherischen Ölen) Wirkung des Kopfwassers Haarerkrankungen vorgebeugt wird. Insofern erfüllen auch die zahlreichen Luxuskopfwässer oder Lotions ihren Zweck.

Der Grund für Haarausfall ist, soweit nicht Vererbung oder spezielle Hautkrankheiten die Ursache sind, in übermäßiger Fettproduktion der Talgdrusen der Kopfhaut zu suchen (Seborrhoe), die durch übermäßige Schweißabsonderung (Hyperhydrosis) stark befördert wird. Die starke Fettabsonderung verstopft die Poren und äußert sich in Schuppenbildung (verhornte Kopfhaut oder schmierige Hauttalgabscheidungen), welche die Ernährung der Haarwurzeln erschweren und zum Absterben und Ausfallen des Haares führen. Das beste Mittel gegen Erkrankung des Haares ist die prophylaktische, regelmäßige Reinigung mit Kopfwasser, der sich in besonderen Fällen eine spezielle Behandlung anschließen kann.

Ein Schäumen der Kopfwässer auf dem Haar ist von Vorteil, da durch die so hervorgerufene feine Verteilung ein Zutritt der wirksamen Bestandteile in die Poren erleichtert wird. Natürliche Schaumkraft zeigen Kopfwässer von 60—70% Alkoholgehalt; sie kann durch mäßigen Zusatz von Alkalien (4 *g* Borax, 8 *g* Natriumbicarbonat pro 1 *l* oder 2—3% Seifenspiritus (500 *g* Kaliseife und 500 *g* Alkohol) künstlich erhöht werden. Da jedoch hierbei auch die entfettende Wirkung in manchmal unerwünschtem Maße verstärkt wird, bleibe der Zusatz von Alkalien und auch Seifen auf Spezialpräparate (s. u.) beschränkt. Als schaumbefördernde Zusätze können empfohlen werden: Quillaja-Fluid-Extrakt, ungiftige Saponine, wie Guajaksaponin und Cimol (s. S. 776). Der Typ des schäumenden Haarwassers ist das Bayrum-Kopfwasser.

Portugal-Kopfwasser: 5 Tl. Pomeranzenöl süß, 3,5 Tl. Mandarinenöl, 1,2 Tl. Petitgrainöl, 0,1 Tl. Citronenöl, 0,1 Tl. Citronellöl Ceylon, 700 Tl. Alkohol, 300 Tl. Wasser. — Bayrum: 5 Tl. Bayöl, 12 Tl. Rumessenz, 1 Tl. Safrol, 0,5 Tl. Anethol, 0,5 Tl. Zimtblätteröl, 0,5 Tl. Citronenöl, 500 Tl. Alkohol; dazu eine Lösung von 15 Tl Ammoniumcarbonat oder 8 Tl Pottasche oder 10 Tl. Natriumbicarbonat oder 8 Tl. Saponin oder 10 Tl. Kaliseife in 500 Tl. destilliertem Wasser.

Eine besondere Rolle spielen unter den kosmetischen Kopfwässern von jeher die mit Hilfe von gewissen Pflanzenteilen hergestellten Kopfwässer, wie Brennessel-, Kamillen-, Chinin-, Klettenwurzel- und Birkenwasser. Ihre Wirkung mag zum Teil wie bei den galenischen Präparaten auf Bestandteilen beruhen, deren Natur noch nicht erforscht ist, zum Teil sich auf die adstringierende Wirkung der in den betreffenden Pflanzenextrakten enthaltenen Gerbstoffe beschränken.

Brennesselwasser: 500 Tl. alkoholischer Brennesselextrakt (erhalten durch 8tägige Infusion von 1000 *g* Kraut in 2000 *g* 96%igem Alkohol), 1 Tl. Perubalsam, 2 Tl. Kölnischwasseressenz, 1 Tl. Heliotropin, 0,5 Tl. Geraniumöl, 0,5 Tl. Terpineol, 1 Tl. Ylang-Ylang-Öl, 500 Tl. destilliertes Wasser. — Kamillenwasser: 50 Tl. *konz.* Kamillenextrakt (1000 *g* Kamillenblüten mit 10 *l* Wasser abgekocht, filtriert und unter Zusatz von 5 *g* Natriumbenzoat auf 1 *kg* eingedampft), 1,5 Tl. Kamillenöl, 1 Tl. Jonon, 5 Tl. Bergamottöl, 0,5 Tl. Nelkenöl, 1 Tl. Geraniumöl, 500 Tl. 96%iger Alkohol, 500 Tl. destilliertes Wasser. — Chininwasser: 100 Tl. Chinarindeninfusion (200 *g* Chinarinde gelb mit 1000 *g* 70%igem Alkohol maceriert), 2 Tl. Portugal-Öl, 2 Tl. Geraniumöl, 2 Tl. Kölnischwasseressenz, 5 Tl. Zimtblätteröl, 400 Tl. 96%iger Alkohol, 500 Tl. destilliertes Wasser. — Klettenwurzelwasser: 50 Tl. Klettenwurzelextrakt (1000 *g* Radix Bardanae wiederholt mit Wasser ausgekocht und

Auszüge unter Zusatz von 10 g Natriumbenzoat auf 5 l eingedampft), 5 Tl. Parfümöl, 500 Tl. Alkohol, 450 Tl. destilliertes Wasser. – Birkenwasser: 3,5 Tl. Birkenknospenöl, 1,5 Tl. Perubalsam, 3 Tl. Jonon, 1,5 Tl. künstliches Jasminöl, 0,2 Tl. Citronenol, 0,3 Tl. Geraniumöl Bourbon, 600 Tl. 96%iger Alkohol, 400 Tl. destilliertes Wasser. Das bekannteste Birkenwasser ist dasjenige von G. DRALLE, Hamburg.

Der Alkohol dient bei den genannten Kopfwässern auch als Vehikel, welches die Extraktivstoffe dem Haarboden einverleiben soll. Auch künstliche Zusätze werden so in Lösung oder in feiner Suspension zugeführt.

Als antiparasitäre Zusätze werden verwendet: Chloralhydrat, Euresol (Resorcinmonoacetat), Sublimat, Teer, entfärbter Teer (Anthrasol), Schwefel, kolloidal oder in Suspension, Chininsulfat, Tannin, Tannochinin, Captol (Verbindung von Chloralhydrat mit Tannin), Pilocarpin (das Alkaloid der Jaborandiblätter, Gift!) und viele andere Körper.

Medizinisches Kopfwasser: I. 10 Tl. Resorcinmonoacetat, 20 Tl. Chloralhydrat, 4 Tl. Benzoetinktur, 15 Tl. Ricinusöl, 1000 Tl. 90%iger Alkohol. II. 1 Tl. Resorcin, 1,5 Tl. Chininsulfat, 1,5 Tl. Salicylsäure, 8 Tl. Kantharidenextrakt, 800 Tl. Alkohol, 200 Tl. destilliertes Wasser, 5 Tl. Kölnischwasseressenz.

Neuerdings versucht man, durch Zusatz von körpereigenen Substanzen (schwefelhaltige Abbauprodukte von menschlichem und tierischem Haar, Cholesterin), dem Haarboden Aufbauprodukte zuzuführen, welche physiologisch die Ernährung des Haares günstig beeinflussen.

Silvikrin (SILVIKRIN-VERTRIEB, Berlin) ist ein Haarpflegemittel, das die nach *D. R. P.* 378 605 durch alkalischen Abbau aus Haaren gewonnenen, schwefelhaltigen Eiweißstoffe enthält. Trylisin ist eine alkoholische Lösung von Cholesterin (CHEM. FABRIK PROMONTA, Hamburg).

Schwache Fettzufuhr durch Zusatz von Ricinusöl (1,5–2%, je nach Alkoholgehalt) soll das dem Haar durch den Alkohol entzogene Fett zum Teil wieder ersetzen. Petroleumhaarwässer sind Spezialpräparate zur Entfettung des Haares, welche Vaseline, Petroleum, Tetrachlorkohlenstoff u. dgl. in Schicht bzw. in Suspension (ähnlich den Schüttelbrillantinen) enthalten. Ein Zusatz von Glycerin ist wegen seiner wasserentziehenden Eigenschaften nicht zu empfehlen.

Petrolhaarwasser: 20 Tl. Petrol. rect., 20 Tl. Vaselinöl gelb, 15 Tl. Ricinusöl, 1 Tl. Chininhydrochlorid, 2 Tl. Formalin, 5 Tl. Citronenöl, 5 Tl. Lavendelöl, 5 Tl. Bergamottöl, 400 Tl. Alkohol, 600 Tl. destilliertes Wasser. Ein Zusatz von Kalilauge befördert die partielle Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe.

Eine radikale Entfettung des Haares wird durch Waschungen mit parfümiertem Benzin (Petroleumessenz) oder durch den nicht feuergefährlichen Tetrachlorkohlenstoff erzielt. Dieser Behandlung hat zweckmäßigerweise eine leichte Einfettung durch Pomade oder Brillantine zu folgen.

Shampoons sind meist alkoholarme, wässerige, stark schäumende Kopfreinigungsmittel, die infolge ihres Gehaltes an Seife und Alkali sehr energisch wirken und auf deren Gebrauch daher stets ein gründliches Waschen mit warmen Wasser folgen muß. Die modernste Form der Shampoons ist diejenige in Pulverform.

Bayshampoon: 100 Tl. Cocos-Kaliseifenspiritus (s. Schaumbefördernde Mittel), 20 Tl. Natriumbicarbonat, 10 Tl. 10%iges Ammoniak, 350 Tl. 96%iger Alkohol, 600 Tl. destilliertes Wasser, 5 Tl. Bayöl, terpenfrei, 10 Tl. Rumessenz. – Shampoonpulver: 600 Tl. reinstes Grundseifenpulver, 225 Tl. Borax, 125 Tl. Natriumbicarbonat (frei von Soda), 50 Tl. Dinatriumphosphat, fast wasserfrei (zur Bindung entstehender Kohlensaure, *D. R. P.* 434 634), 5 Tl. Parfümessenz. Das Pulver wird zum Gebrauch in lauwarmem Wasser angerührt. – Trockenshampoonpulver zum Entfetten der Haare ohne Wäsche: 100 Tl. Boraxpulver, 400 Tl. Weizenstärke, 50 Tl. Magnesiumcarbonat, 100 Tl. Calciumcarbonat, 150 Tl. Veilchenwurzelpulver, 50 Tl. Natriumbicarbonat, 20 Tl. Dinatriumphosphat, 130 Tl. Silica-Gel. Ein Trockenshampoonpulver ist der bekannte „Schwarzkopf-Schaumpoon". Zum trockenen Entfetten des Haares kann auch Roggenkleie dienen (Curelljo-Haarwaschpulver). Haarglanzpulver sind avivierende Mittel, wie Kaliumbilactat, Kaliumbitartrat, Weinsäure, Borsäure; sie wirken auch neutralisierend auf ev. nach dem Waschen im Haar verbliebene Alkalireste.

Hierher gehören auch die der Haarwäsche dienenden flüssigen Seifen, insbesondere die Teer- und Kamillenseifen.

Abgesehen von der direkten Herstellung durch Verseifung von Fetten und Ölen (s. Seifen), kann, ausgehend von fertiger Kaliseife, folgende Vorschrift dienen: 350 Tl. grüne Schmierseife, 600 Tl. Wasser, 30 Tl. Alkohol werden warm gelöst, nach dem Erkalten mit 20 Tl. Anthrasol (für Teerseife) oder 6 Tl. Kamillenöl, 5 Tl. Citronenöl, 1 Tl. Bergamottöl (für Kamillenseife) versetzt und nach längerem Stehenlassen filtriert. Eine bekannte flüssige Teerseife ist das „Pixavon".

Pomaden sind sichtbar fettende Kosmetika, die sowohl zur Pflege der Haut als auch der des Haares verwendet werden können. Es sind auch Fettcremes als Pomaden zu betrachten; im Sprachgebrauch findet jedoch die Bezeichnung Pomade,

mit Ausnahme bei der Lippenpomade, fast ausschließlich Anwendung auf Haarpflegemittel. Haarpomaden stellen Gemische (keine Emulsionen) von Fetten, fetten Ölen, Wachs, Mineralölen und ev. Harzen dar, die dem Haar, bzw. dem Haarboden, das durch Waschen oder Austrocknen entzogene Fett wieder ersetzen sollen. Besondere Anwendungsformen sind unter dem Namen Stangenpomade, feste oder flüssige Brillantine, Schüttelbrillantine oder Haaröl im Handel.

Stangenpomade: 160 Tl. Ceresin, 80 Tl. Paraffin, 540 Tl. gelbe Vaseline, 220 Tl. weißes Vaselinöl, 10–20 Tl. Veilchen- oder Portugalessenz. Sie entspricht in Form und Konsistenz etwa den Rasierstangen und wird in Papp- oder Blechhülsen mit Schiebeboden verpackt geliefert. Feste (Krystall-) Brillantine: 600 Tl. Vaselinöl gelb, 250 Tl. Vaseline gelb, 135 Tl. Ceresin, 15 Tl. Parfumöl. Nach dem Zusammenschmelzen und Parfümieren werden die Massen direkt in die Verkaufsgefäße (Glasdosen oder Töpfchen) gegossen, in welchen sie erkalten. Eine besondere und sehr beliebte Packung ist diejenige in Tuben, welche als Tubenbrillantine im Handel ist. Das Abfüllen geschieht hier erst nach dem Erkalten der Masse in eigens konstruierten Tubenfüllmaschinen.

Flüssige Brillantine: 400 Tl. Ricinusöl, 600 Tl. Alkohol, 10 Tl. Veilchenessenz, meist leicht grün gefärbt (Chlorophyll) im Handel. Schüttelbrillantine: 600 Tl. Vaselinöl gelb (oder benzoiniertes Olivenol), 400 Tl. Alkohol 96%ig, 5 Tl. Parfümöl. Das Präparat besteht aus 2 Schichten und muß vor Gebrauch gut durchgeschüttelt werden. Haaröle sind parfümierte fette pflanzliche Öle oder reine Mineralöle (Vaseline). Die feinsten, aber auch teuersten Materialien sind die durch Enfleurieren oder Macerieren mit Blüten parfumierten Öle (s. Riechstoffe). Diese werden ihres hohen Preises wegen kaum mehr oder höchtens in Mischung mit anderen verwendet. Die Parfümierung erfolgt daher meist erst nachträglich durch Zusatz von Riechstoffkompositionen. Ein großer Teil der Haaröle ist unter dem Namen Klettenwurzelöl im Handel, trotzdem die wenigsten einen Klettenwurzelauszug enthalten. Klettenwurzelöl echt: Man digeriert 150 Tl. Radix Bardanae mit 900 Tl. benzoiniertem Olivenöl und 100 Tl. süßem Mandelöl während 24^h, parfümiert mit 5 Tl. Parfümessenz und filtriert. Klettenwurzelöl (Ersatz): 1000 Tl. Vaselinöl hellgelb, 5 Tl. Parfumessenz (vorzugsweise Rosenessenz). Haarfixativ: 1 Tl. Tragant, 90 Tl. Wasser, 2 Tl. Kölnischwasser, 2 Tl. Alkohol, 5 Tl. Glycerin.

Haarfärbemittel. Das Bleichen (Blondieren) der Haare geschieht in mildester Form durch Behandeln mit Kamillenabkochung, ferner durch häufige Besonnung des angefeuchteten Haares. Kräftig wirkende, aber auf die Dauer die Haare spröde machende Mittel sind sauerstoffabspaltende Verbindungen, wie Wasserstoffsuperoxyd (3%ige wässerige, schwach ammoniakalische Lösung), sowie dessen feste Verbindungen (Natriumperborat oder das Additionsprodukt mit Harnstoff) zusammen mit organischen Säuren oder Salzen.

Rein physikalische (deckende) Färbemittel in Form von farbigen Pudern, Fettpomaden oder alkoholischen Farblösungen sind nur für vorübergehenden Bedarf von Interesse (Bühne, Maskerade).

Chemische Färbungen können erzielt werden durch Ausscheidung feiner Metallteile auf dem Haar durch Anwendung von Silber-, Kupfer-, Kobalt- Nickel-, Eisen- und Mangansalzen. Praktisch kommen nur Silberfärbungen, ev. Kobaltfärbungen (im französischen Haarfärbemittel Mixture Broux) und Kupferfärbungen (als Zusatz zu Henna-Präparaten in den Henné-l'Oréal-Färbemitteln) in Frage.

Die Silbermetallfärbung erfolgt durch Auftragen von ammoniakalischer Silbernitratlösung (etwa 0,3%ig), welche auf dem Haar durch die Haarsubstanz oder durch Zusatz von Pyrogallol zu fein verteiltem Silber reduziert wird. Solche Haarfärbemittel sind unter den verschiedensten Namen im Handel (Exlepäng, Schellenbergs Haarfärbemittel „20 Jahre jünger"; American Hair Restorer; Youpla u. s. w.). Progressives Haarfärbemittel: 0,3%ige wässerige Silbernitratlösung wird mit so viel 10%igem Ammoniak versetzt, daß der sich anfänglich bildende Niederschlag sich wieder löst. Silberfärbungen zeigen manchmal metallischen Ton.

Eine Färbung kann auch mit Hilfe von Metallsulfiden (Blei-, Silber-, Wismutsulfid) erfolgen. Die Verwendung von Blei (Bleikämme) ist der Giftigkeit wegen verboten. Durch Behandlung des mit ammoniakalischer Silbernitratlösung angefeuchteten Haares mit Alkalisulfid oder Natriumthiosulfatlösung wird schwarzes Silbersulfid gefällt. Für schwache Tönungen genügt schon die Einwirkung des Schwefelgehalts der Haare auf die Salzlösungen. Durch Änderung der Silberkonzentration, durch Wasser- bzw. Ammoniakzusatz kann Nuancierung von Braun bis Schwarz erreicht werden. Mit Wismutsalzen erhält man in analoger Weise blonde bis dunkelbraune Töne.

Haarfärbemittel (Art des Nuancins): Lösung I · 25 Tl. Natriumthiosulfat, 625 Tl. destilliertes Wasser, 350 Tl. Alkohol 96%ig. Lösung II: Schwach ammoniakalische Lösung von 30 Tl. Silbernitrat in 100 Tl. destilliertem Wasser. I und II werden kurz vor Gebrauch gemischt. Braunfarbe: Lösung I: 50 Tl. Wismutcitrat in 400 Tl. destilliertem Wasser und 50 Tl. Alkohol ammoniakalisch gelöst. Lösung II: 80 Tl. Natriumthiosulfat in 500 Tl. Wasser. Zum Gebrauch 1 : 1 mischen.

Sehr verdünnte Kaliumpermanganatlösungen färben das Haar infolge der Reduktionswirkung des Haares durch Ausscheidung von Mangansuperoxyd braun, eine Färbung, die jedoch nicht haltbar ist (graue Töne).

Die sog. türkischen Haarfärbemittel bestehen aus in Öl gerösteten Galläpfeln (Pyrogallol), die, mit einem Gemisch von gepulvertem Eisenoxyd und Kupferoxydul (Rastik Petra) verrieben, in Form einer wässerigen Paste aufgetragen werden. Auch synthetisches Pyrogallol wird mit alkalischen Beizen (Ammoniak) zu Haarfärbezwecken verwendet. Seine schwach toxische Wirkung (E. Erdmann und F. Tomascewski, *Münch. med. Wchschr.* **1906**, 359) kann durch Einführung einer Sulfogruppe in das Molekül abgeschwächt werden (*Agfa, D. R. P.* 178 295; vgl. auch M. Schiff, *A.* **178**, 179 [1875]).

Wie mit mehrwertigen Phenolen lassen sich auch mit mehrwertigen Aminen, insbesondere dem p-Phenylendiamin, in Verbindung mit sauerstoffabgebenden Mitteln natürliche Haarfärbungen erzeugen. Die Verwendung von p-Phenylendiamin ist jedoch in den meisten Ländern wegen der infolge der intermediären Bildung von Chinondiimin bei der Oxydation hervorgerufenen starken Hautreizungen verboten. Auch die Substitutionsprodukte des p-Phenylendiamins und die Aminophenole (p-Aminodiphenylamin, p-Diaminodiphenylamin, p-Aminophenol, Methyl-o-aminophenol), ebenso das sehr gut färbende 1,2-Naphthylendiamin verursachen nicht unbedenkliche Hautreizungen. Auch hier drängt die Einführung der Sulfogruppe in das Molekül die toxische Wirkung zurück (E. Erdmann, *D. R. P.* 181 179; *Ztschr. angew. Chem.* **19**, 1053 [1906]).

Entgiftend auf die genannten Körper wirkt ferner ein Zusatz neutraler Sulfite, ohne daß dadurch die Farbbasen an ihrem Vermögen, mit oxydierenden Mitteln Farbstoffe zu bilden, einbüßen.

Eugatol (*Agfa, D. R. P.* 179 881) ist die Lösung eines Gemisches von p-Aminodiphenylaminsulfosäure und o-Aminophenolsulfosäure, die zur Oxydation vor dem Gebrauch mit Wasserstoffsuperoxyd gemischt wird.

Haarfarbemittel nach Art des Aureol: I. 1 Tl. Metol (Monomethyl-p-amino-m-kresolsulfat), 0,5 Tl. Aminophenolchlorhydrat, 0,6 Aminodiphenylamin, 0,5 Tl. Natriumsulfit, 50 Tl. Alkohol; II. 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung, zum Gebrauch 1 : 1 mischen. Farbbase nach Art des Primal (*Agfa, D. R. P.* 234 463): 2,5 Tl. p-Toluylendiamin, 5 Tl. Natriumsulfit, 100 Tl. destilliertes Wasser.

Zur Vermeidung der intermediären Bildung des Chinondiimins (s. o.) benutzen R. Wolffenstein und J. Colman (*D. R. P.* 196 674) nach dem Prinzip der Küpenfärbung die Leukobasen der zunächst fertig dargestellten Farbstoffe; diese gehen, auf das Haar aufgetragen, durch den Luftsauerstoff wieder in den Farbstoff über.

Natürliche Haarfärbemittel. Walnußschalenextrakt färbt natürlich braun. Färbendes Prinzip sind Pyrogallol (vgl. oben), welches sich in alkalischer Lösung unter Bildung von braunen Farbstoffen leicht oxydiert, und Hydrojuglon, das sich an der Luft zu Juglon (5-Oxy-α-naphthochinon) oxydiert.

Henna und Reng, die gepulverten Blätter des Cypernstrauches (Lawsonia inermis) und der Indigopflanze (Indigofera argentea), die sog. persischen Haarfärbemittel, liefern sehr natürliche und haltbare Färbungen. Ihre Anwendung bedarf jedoch der Hand eines besonders geschickten Fachmanns. Reng, das bei längerer unsachgemäßer Aufbewahrung verdirbt, kann ev. durch die Leukobase des Indigos (Indigoweiß) ersetzt werden.

Hellbraun: 80 Tl. Reng, 40 Tl. Henna. — Dunkelblond: 70 Tl. Reng, 50 Tl. Henna. — Dunkelbraun bis Schwarz: 90 Tl. Reng, 30 Tl. Henna. — Mit 500 Tl. Wasser zu gleichmäßigem, gerade noch gießbarem Brei verreiben und diesen auf das entfettete Haar dick auftragen, wobei der Brei eine völlig abschließende Kappe auf dem Kopfe bilden muß. Für Blond $1/_{2}{}^{h}$, sonst 2—4^{h} in

feucht-warmem Raum (25°) einwirken lassen, gut auswaschen und trocknen. Henna und Reng mit Rastik Petra (s. Türkische Haarfarbemittel) führen zu guten Kombinationen. Henné l'Oréal-Farbemittel sind Henna-Präparate mit Kupfersalzzusätzen.

Enthaarungsmittel. Die schon im Altertum vielfach verwendeten Depilatorien zum Entfernen lästiger Körperhaare haben in neuerer Zeit wieder weite Verbreitung gefunden. Elektrolyse, die durch Zerstörung der Papille die Haare dauernd entfernt, dient nur zur lokalen Entfernung von Haaren (Damenbart). Zur Entfernung dichten Haares kommen bisher nur die chemisch wirkenden Depilatorien in Frage, unter diesen in erster Linie die Sulfide. Die Anwendung des Rhusmas der Orientalen (Arsensulfide in Verbindung mit Ätzkalk) ist seiner Giftigkeit wegen verboten. Die praktisch am besten verwertbaren Verbindungen sind die Erdalkalisulfide (unter diesen vor allem Strontiumsulfid); die Wirksamkeit der Sulfide tritt erst mit Zusatz von Wasser ein, indem die entstehenden *SH*-Ionen durch Auflösung des Keratins die Haare in einen mechanisch leicht entfernbaren Zustand überführen. Gleichzeitig wirken jedoch die entstehenden *OH*-Ionen reizend auf die Haut, am stärksten bei Anwendung von Alkalisulfiden (Brennen und Rötung der Haut). Diese Wirkung kann aufgehoben werden durch sofortiges Nachbehandeln mit verdünnten wässerigen Lösungen von Essigsäure, Borsäure, Salicylsäure, ferner durch kühlende Applikationen von Cold Creme, süßem Mandelöl und unparfümiertem Puder. Man kann auch schon dem Enthaarungspräparat Salze zusetzen, welche mit den Hydroxylionen nichtätzende Hydroxyde bilden (Aluminiumsulfat, Aluminiumacetat). Als Füllmittel neben den wirksamen Bestandteilen dienen Stärke, Talkum und andere Pudergrundmassen, welche bei der Hautirritation durch Verkleisterung lindernd wirken. Die Anwendungsform der Enthaarungsmittel ist die Paste, wobei das Anrühren des Pulvers mit Wasser am besten kurz vor der Verwendung geschieht, da die Pasten nur unter bestimmten Voraussetzungen haltbar sind. Die neuzeitliche Handelsform der Enthaarungsmittel als fertige Pasten in Tuben ist eine Konzession an die Bequemlichkeit des Verbrauchers. Ein großer Nachteil der Sulfid-Depilatorien liegt in dem sich beim Gebrauch entwickelnden Schwefelwasserstoffgeruch. Dieser läßt sich schwer verdecken. Zur Parfümierung eignen sich: Salicylsäureamylester, Benzylacetat, Wintergreenöl, Vetiveröl, Patschuliöl, Lavendelöl, Chypre- und Fougère-Präparate. Zur geruchlosen Bindung des besonders beim Abwaschen des Enthaarungsmittels störend empfundenen Schwefelwasserstoffgeruches läßt sich mit Vorteil eine wässerige Lösung von Zinkacetat verwenden.

Durch energischere Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd in Lösung oder in Salbenform kann das sich beim Bleichen der Haare mit diesem Mittel unangenehm bemerkbar machende Brüchigwerden der Haare zur progressiven Entfernung derselben verwendet werden.

Neuerdings werden auch Thalliumsalze als Depilatorien angewendet. Diese werden von der Haut resorbiert und greifen die Haarwurzel an. Ihre Anwendung muß jedoch progressiv und sehr vorsichtig erfolgen, da sie die Gefahr der allgemeinen Epilation in sich bergen und Vergiftungserscheinungen hervorrufen können.

Enthaarungspulver. 30 Tl. Strontiumsulfid, 20 Tl Calciumsulfid, 30 Tl Stärkemehl, 16 Tl. Talkum, 3 Tl. Aluminiumacetat, 1 Tl. Menthol. — Enthaarungs-Creme: 1 Tl. Tragant, 10 Tl. Wasser und 10 Tl Glycerin, 6 Tl. Stärke werden heiß verrührt und mit 40 Tl Strontiumsulfid, 30 Tl. Zinkoxyd, 10 Tl. Lanolin, 15 Tl. Wasser, 0,2 Tl Menthol innig vermischt. — Progressive Enthaarungs-Creme: 1 Tl. Thalliumacetat, 8 Tl Zinkoxyd, 60 Tl. Vaseline, weiß, 15,5 Tl. Lanolin, 15,5 Tl. Rosenwasser. — Abwaschmittel: 16 Tl. krystallisiertes Zinkacetat; 2 Tl. Eisessig, 2 Tl. Lavendelöl, 100 Tl. Wasser.

Die Packungen müssen absolut luftdicht schließen. Die Pasten werden auf die zu enthaarenden Stellen mit einem Holzspatel aufgetragen und nach einer Einwirkungsdauer von 5—15′ abgeschabt bzw. mit Wasser oder einem Abwaschmittel gut abgewaschen. Es befinden sich eine ganze Anzahl gut wirkender Enthaarungscremes im Handel, wie Taky, Eva, Dulmin u. s. w. Als Ersatz für das Rasiermesser haben sich die Enthaarungsmittel noch nicht einführen können.

Mund- und Zahnpflegemittel dienen der Erhaltung gesunder Zähne und sind Präventivmittel gegen Zahnerkrankungen. Diese können ihre Ursache in den im Munde wuchernden Bakterien und in Bildung von Säure, die den Zahnschmelz angreift, haben. Die Zahnpflegemittel sollen daher antiseptisch und neutralisierend wirken; ein Zusatz von ätherischen Ölen kann die erste Wirkung verstärken und temporären üblen Mundgeruch verdecken. Zahnpulver und Zahnpasten verbinden mit den genannten Zwecken eine mechanisch-reinigende Wirkung. Als Grundstoffe kommen in Betracht: Kieselgur (mechanisch reinigend und polierend), Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat (mechanisch reinigend und neutralisierend), Kohle (mechanisch reinigend und desodorisierend), Seife (reinigend und neutralisierend), Borax (neutralisierend und antiseptisch wirkend). Als antiseptische Zusätze werden außerdem verwendet: Salicylsäure, Benzoesäure, Carbolsäure (im „Dentol"), Chinosol, Salol, Formaldehyd, Campher, Thymol (nicht in Verbindung mit Salol!), ferner Sauerstoff abspaltende Mittel, wie Natriumperborat (nur zu Pulvern) und Kaliumchlorat (nur für Pasten, in der Art des Pebeco, Biox, Kalichlora und Chlorodont), ferner das Additionsprodukt von Wasserstoffsuperoxyd mit Harnstoff. Indirekt desinfizierend infolge ihrer emulgierenden Fähigkeiten wirken türkischrotölartige Produkte (GEORG SCHICHT A. G., *D. R. P.* 385 309 und 470 505). Die Speichelbildung und damit die natürliche Alkalität der Mundhöhle kann erhöht werden durch Zusatz von Süßstoffen, wie Saccharin oder Dulcin. Als zahnsteinlösende Körper können zugesetzt werden: Aluminiumlactat (BOEHRINGER SOHN, Nieder-Ingelheim, *D. R. P.* 422 857 und 461 914), Kaliumtartrat und Kaliumbitartrat. Die sich abspaltenden Säuren wirken teils direkt, teils durch die Entwicklung von Kohlensäure aus den Carbonaten der Grundmasse. Zur Aromatisierung dienen vor allem Pfefferminzöl und Menthol, Anisöl und Anethol, Wintergrünöl, Eucalyptusöl, Nelken- und Zimtöl. Zahnpasten werden aus den gleichen Grundmassen wie die Pulver unter Zusatz geeigneter Bindemittel bereitet. Als solche können verwendet werden: Glycerin, Seife (Stearinseife, Seife aus Kakaobutter, jedoch keine Cocosseife, wegen ihres schlechten Geschmacks), Tragant- und Carragheenschleim. Glycerin scheidet sich leicht wieder aus und darf erst nach inniger Vereinigung mit einem anderen Bindemittel dem Pulver kalt eingearbeitet werden. Das Schäumen der Zahnpasta wird durch Seifenzusatz erreicht. Neuerdings werden auch Zahnpasten hergestellt, die Pankreas enthalten und dadurch lösend auf die Eiweißstoffe (Fleischreste u. s. w.) wirken sollen (Zahnpasten Doramat).

Zahnpulver: I. 500 Tl. Calcium carbon. praecip., 150 Tl. Kieselgur, 250 Tl. Magnesium carbon. leve, 100 Tl. Schlämmkreide, 10 Tl. Aromatica. – II. (schäumend) 600 Tl. Calcium carbon. praec., 300 Tl. Magnesium carbon. leve, 100 Tl. Seifenpulver, 10 Tl. Aromatica. – III. 730 Tl. Calcium carbon. praec., 30 Tl. Natrongrundseife, 75 Tl. Natriumbicarbonat, 145 Tl. Kaliumtartrat, 4 Tl. 10%iges Saccharin, 14 Tl. Pfefferminzöl, 2 Tl. Wintergrünöl. – Zahnpasta: I. Eine Mischung von 100 Tl. Glycerin und 6 Tl. Stärke werden mit 11 Tl. Tragantschleim (1 : 10) gut vermengt und 380 Tl. Calciumcarbonat, 85 Tl. Natrongrundseifenpulver, 300 Tl. dest. Wasser und 20 Tl. Aromatica eingearbeitet. – II. (Nach Art des Chlorodont) 500 Tl. Calciumcarbonat, 25 Tl. Kieselgur, 30 Tl. Gummi arabicum pulv. und 20 Tl. Pfefferminzöl werden gemischt und mit 200 Tl. Glycerin 28° *Bé* angerührt, sodann mit einer Lösung von 80 Tl. Kaliumchlorat in 1500 Tl. Wasser gut vermengt. Rosa gefärbte Zahn-Cremes erhält man durch Färben mit 3 cm^3 Carminlösung (5 *g* Carmin, 5 *g* Pottasche, 100 cm^3 Wasser).

Mundwässer sind stark aromatisierte alkoholische Lösungen, durch deren Zusatz dem zum Ausspülen des Mundes dienenden Wasser eine antiseptische Wirkung und angenehmer, erfrischender Geschmack verliehen werden soll. Die aromatisierende Wirkung tritt bei ihnen durchaus in den Vordergrund, da der antiseptische Einfluß sich nur bei längerer Einwirkungsdauer auf die Mundhöhle, als dies bei den üblichen Mundspülungen der Fall ist, geltend machen kann. Die Mundspülung ist daher zeitlich möglichst auszudehnen. Als antiseptische und aromatisierende Zusätze dienen die gleichen wie bei der Bereitung von Zahnpulvern und Zahnpasten. Dazu kommen balsamische Zusätze (Perubalsam, Guajacharz, Benzoe, Myrrhe u. a.) und eventuell künstliche Riech- bzw. Geschmackstoffe, wie

Vanillin, Cumarin, Zimtsäureester u. a. (s. Artikel Parfümerie), ferner Tannin und gerbstoffhaltige Drogen zur Stärkung des Zahnfleisches.

Mundwasser I. (nach Art des DR. PIERRE): 50 Tl. Benzoetinktur, 1 Tl. Nelkenöl, 15 Tl. Sternanisol, 5 Tl. Pfefferminzöl, 5 Tl. Cochenillepuder, 1000 Tl. 90%iger Alkohol. – II. (nach Art des Dentol): 6 Tl. Carbolsäure, 10 Tl. Benzoe, 7 Tl. Pfefferminzol, 10 Tl. Anisöl, 2 Tl. Nelkenöl, 1 Tl. Citronenol, 10 Tl. Cochenillepulver, 1000 Tl. 80%iger Alkohol. – III. (nach Art des Odol): 20 Tl. Pfefferminzol, 1,5 Tl. Anisöl, 0,5 Tl. Nelkenol, 1 Tl. Zimtöl, 0,5 Tl. Saccharin, 30 Tl. Salol, 1000 Tl. 90%iger Alkohol. – Aromatisches Mundwasser: 2 Tl. Nelkenöl, 2 Tl. Zimtol, 25 Tl. Pfefferminzöl, 4 Tl. Anethol, 10 Tl. Benzoetinktur, 1000 Tl. 80%iger Alkohol – Sauerstoffentwickelnde Mundwasser werden mit Perhydrol (*Merck*) hergestellt: 5 Tl. 30%iges Perhydrol, 1,5 Tl. Campher, 2 Tl. Anisol, 2 Tl. Eucalyptusöl, 180 Tl. Alkohol. – Mundwassertabletten konnen hergestellt werden aus Natriumcarbonat und Natriumperborat unter Zusatz von Pfefferminzol. Die „Ortizon-Mundwasserkugeln" enthalten das feste Additionsprodukt von Wasserstoffsuperoxyd mit Harnstoff.

Nagelpflegemittel. Als solche kommen neben den üblichen Instrumenten, wie Schere, Reiniger und Feile, in Betracht: Nagelpoliermittel, Nagelhautentferner und Nagellacke.

Nagelpolierstifte: 11 Tl. helles Harz, 4 Tl. gelbes Wachs, 20 Tl. Vaselinol, 35 Tl. Ceresin, 19 Tl. Kieselgur, 11 Tl. Zinkoxyd. – Nagelhautentferner: 6 Tl. Ätzkali, 60 Tl. Glycerin, 34 Tl. destilliertes Wasser. – Nagellack: 30 Tl. Celluloid, 400 Tl. Aceton, 520 Tl. Amylacetat, ev. unter Zusatz von Ricinusöl oder Triphenylphosphat (als Weichmachungsmittel). Entsprechend einer neuen Moderichtung werden auch stark rot färbende Nagellacke in den Handel gebracht.

Die Fabrikation kosmetischer Präparate kann im kleinen Betrieb zunächst ohne große Apparaturen begonnen werden. Ein Satz emaillierter Töpfe, desgleichen Mörser, Siebe und Trichter, Löffel, Schlagbesen (zur Cremebereitung), ev. einige der wichtigsten Gießformen und ein Abfüllapparat für Flüssigkeiten, ferner eine gut regulierbare Heizquelle (Gas) genügen für den Anfang. Für größere Betriebe stehen Tablettenmaschinen, Mischmaschinen, Zerkleinerungs-, Walz-, Sieb- und Filtriermaschinen, ferner Abfüllapparate für Flüssigkeiten, Pulver und Pasten (Tuben) zur Verfügung. Es sind in der vorliegenden Abhandlung eine größere Anzahl erprobter Rezepte gegeben. Es bedarf jedoch die Herstellung eines kosmetischen Präparates stets individueller Bearbeitung, besonders mit Rücksicht auf die Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien (wie Dichte bei pulverförmigen und Schmelzpunkt bei fett- und wachsartigen Körpern). Wenn es sich nicht um eine Neuschöpfung, sondern um die Nacharbeitung eines Rezeptes handelt, deren ungezählte in der Literatur zu finden sind, so ziehe man stets das Vorbild eines guten Handelspräparates zum Vergleich heran. Über die Parfümierung kosmetischer Präparate s. Artikel „Parfümerie".

Der Verbrauch an kosmetischen Präparaten hat in den letzten 10 Jahren in ungeheurem Maße zugenommen. Aus der präparativen Darstellung hat sich eine kosmetische Industrie entwickelt.

Literatur: M. MANN, Die Schule des modernen Parfumeurs. Augsburg 1924. – P. J. EICHHOFF, Kosmetik, Leipzig 1912. – M. JOSEPH, Handbuch der Kosmetik, Leipzig 1912. – PASCHKIS, Kosmetik fur Ärzte, Wien 1923. – H. TRUTTWIN, Handbuch der kosmetischen Chemie, Leipzig 1924. – F. WINTER, Handbuch der gesamten Parfümerie und Kosmetik, Wien 1927. – BUCHHEISTER-OTTERSBACH, Handbuch der Drogisten-Praxis, Berlin 1928. – W. A. POUCHER, Perfumes, Cosmetics and Soaps, London. – MULLER, Handbuch der Haarfärberei, Berlin 1926. – F. WINTER, Haarfarben und Haarfärbung. Wien 1930. – Fachzeitschriften: Deutsche Parfumerie-Zeitung, Berlin; Die *Seifensieder-Ztg.*, Berlin; Die Riechstoff-Industrie, Leipzig; Allgemeine Öl- und Fett-Zeitung, Berlin; La Parfumerie moderne, Lyon; Perfumery and Essential Oil Record, London; The American Perfumer, New York; Aromatics, the magazine of the Cosmetic industry, New York. *A. Ellmer.*

Kosmosrot extra (*I. G.*) entspricht Baumwollrot AE (Bd. **II**, 159). *Ristenpart.*

Kraftgas ist eigentlich die Bezeichnung für jedes technisch darstellbare Gas, durch dessen Verbrennung in der Gaskraftmaschine sich Kraft erzeugen läßt. In diesem weitesten Sinne des Wortes gehören hierher:

1. das Acetylen (s. Bd. **I**, 141);

2. die aus Brenn- und Leuchtstoffen durch Zersetzung in der Hitze entstehenden Gase, nämlich: Holzgas (s. d. unter Leuchtgas, Torfgas (s. d.), Schwelgas (s. Bd. **II**, 602), Steinkohlengas (s. Kokerei, Bd. **VI**, 671) und Leuchtgas, Ölgas (s. d.) und Blasengas (s. Destillationsgas, Bd. **II**, 605);

3. die durch unvollkommene Verbrennung fester Brennstoffe in Luft oder in Luft und Wasserdampf oder in Luft und Kohlendioxyd (Rauchgase) erzeugten brennbaren Gase, nämlich: Generatorgas (Luftgas, Erzeugergas), Halbwassergas (Mischgas, DOWSON-Gas, MOND-Gas), Sauggas und Hochofengichtgas;

4. das Wassergas (s. d.); 5. das durch Beladen von Luft mit Kohlenwasserstoffdämpfen hergestellte Luftgas (s. d.).

Nach dem gewöhnlichen technischen Sprachgebrauch nennt man jedoch nur die Gase der Gruppe 3 „Kraftgase"; also jene, die durch unvollkommene Verbrennung fester Brennstoffe gewonnen werden und lediglich zur Krafterzeugung und zum Heizen dienen. In diesem Sinne ist auch hier der Ausdruck „Kraftgas" aufgefaßt worden. Wegen der Gase unter 1., 2., 4., und 5. s. die betreffenden Stichwörter bzw. die obigen Literaturangaben.

Geschichtliches. Das älteste uns bekannte Kraftgas ist das Hochofengichtgas, dessen Flamme schon früh zum Trocknen der Formen benutzt worden ist. AUBERTOT stellte 1809 Versuche zur systematischen Ausnutzung der Gichtgasflamme an (J. des mines **1814**, 375), aber erst FABER DU FAUR, Wasseralfingen, gelang es 1837, das Gichtgas unverbrannt abzusaugen und es fern vom Hochofen zu verwerten (*Ann Mines* **1842**, 433). Bereits 1842 waren viele Hochöfen mit Einrichtungen zu diesem Zweck versehen. Im Anschluß hieran wiesen KARSTEN (Eisenhüttenkunde **3**, 279) und HEINE (Bergwerksfreund **1843**, 352) darauf hin, daß es vorteilhaft sein würde, kohlenoxydreiches Heizgas durch unvollkommene Verbrennung von Brennstoffen darzustellen, und schon 1839 gelang es BISCHOF in Mägdesprung am Harz, Torf in einem Schachtofen mit natürlichem Zug zu vergasen (Die indirekte, aber höchste Nutzung der rohen Brennmaterialien u. s. w., Quedlinburg 1848). Er betrieb mit dem gewonnenen Gas einen Schweißofen und benutzte dessen Abhitze zum Vortrocknen des Torfs. Ebenso erfolgreich waren Versuche, die man auf dem Eisenwerk ST. STEPHAN in Steiermark ausführte. Dort war 1842 ein Schachtgenerator in Betrieb, in dem anfangs Holzkohlenklein, später Braunkohlenklein, Torf und Holz mit Unterwind vergast wurden (ZERRENNER, Einführung, Fortschritt und Jetztstand der metallurgischen Gasfeuerung im Kaisertum Österreich, Wien 1856).

Anfangs versah man die Gaserzeuger mit Planrosten oder ließ den Rost fort; ferner benutzte man nur minderwertige Brennstoffe als Feuerungsmaterial. Erst in den Sechzigerjahren des vorigen Jahrhunderts ging man auch zur Verwendung von Steinkohle über.

Während man bis dahin stets dem Vorbild des Hochofens getreu die Schachtform beim Generator beibehalten hatte, führten die Gebrüder SIEMENS 1857 einen Generator mit schräger Rückwand, Planrost und Treppenrost ein, der es ermöglichte, auch ohne Unterwind geringwertige und feinkörnige Brennstoffe zu verfeuern. Beide Generatorbauarten, der Schacht- und der Siemensgenerator, sind heute noch im Gebrauch.

Zur Zeit der Erfindung des Generators war das Wassergas (s. d.) schon bekannt, und BISCHOF wies darauf hin, daß es vorteilhaft sei, dem Gaserzeuger feuchte Luft zuzuführen, um ein reicheres Gas zu gewinnen; doch dürfte man mit der Wasserzuführung nicht zu weit gehen (BISCHOF, l. c. S. 21). 1843 machte EBELMEN Versuche, einem mit Holzkohlen beschickten Gaserzeuger Wasserdampf zuzuführen, und erhielt ein Gas mit 14% Wasserstoff (*Ann. Mines* 4, tome III, 225). Die systematische Durchführung dieser Versuche und ihre Umsetzung in die Praxis ist jedoch ein Verdienst DOWSONS, der in den Jahren 1878–1881 die erforderliche Apparatur ausarbeitete und seinen Gaserzeuger mit abgemessenen Mengen überhitzten Kesseldampfs betrieb (DOWSON und LARTER, Producer Gas, London 1906). Das DOWSON-Gas jener Zeit enthielt schon über 18% Wasserstoff (FOSTER, Proc. Inst. Civ. Eng. **1882**, 320). Es wurde 1884 zum erstenmal zum Motorbetrieb, u. zw. in der Fabrik von CROSSLEY BROS., Manchester, benutzt (BÖCKING, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1887**, 1007). Während DOWSON als Brennstoff Anthrazit verwendete und sein Augenmerk nur auf die Erzeugung eines guten Gases richtete, arbeitete MOND Ende der Achtzigerjahre ein Verfahren zum Vergasen bituminöser Steinkohle unter Gewinnung der Nebenerzeugnisse aus. Er arbeitete mit sehr niedriger Temperatur und wandte auf 1 *t* Kohle 2–2,5 *t* Wasserdampf an, so daß er ein wasserstoffreiches, aber auch kohlensäurereiches Gas erhielt (*Journ. Chem. Ind.* **1889**, 505; *Chem.-Ztg.* **1889**, 1336; *Journ. f. Gasbel.* **1889**, 1049). Sein Verfahren kam in England sehr bald zur Anwendung; nach Deutschland wurde es erst um 1908 von FRANK und CARO eingeführt und zur Verarbeitung von Torf und Waschbergen benutzt. Der Zusatz von Dampf zur Generatorluft ist etwa seit 1890 allgemein gebräuchlich, wenn man auch selten so große Mengen wie MOND anwendet. Nur rostlose Gaserzeuger mit Schlackenabstich werden ohne Dampf betrieben. An dieser Stelle mag darauf hingewiesen werden, daß man auch Vorschläge gemacht hat, Generatoren mit sauerstoffreicher, sog. LINDE-Luft (HEMPEL, *Chem. Ind.* **1899**, Nr. 1) und reinem Sauerstoff (mit Wasserdampf gemischt) zu betreiben (CERASOLI, *Gas- und Wasserfach* **1927**, 508; DRAWE, ebenda **1926**, 1013; **1927**, 904); ein praktischer Erfolg blieb aus wirtschaftlichen Gründen aus.

Anstatt die Kühlung des Generators durch Wasserdampf zu bewirken, hat man um 1890 versucht, verbrannte Gase aus der Feuerung zusammen mit Luft unter den Rost zu blasen, so daß die Reduktion des Kohlendioxyds kühlend wirkte. SIEMENS (*E. P.* 4644 [1889]; *D. R. P.* 69651, 72891, 72899) hat sich neben anderen vornehmlich um die Lösung dieser Aufgabe bemüht. Daraus entstanden die Gasfeuerungen mit chemischer Regeneration der Abgase. In Deutschland vermochte das Verfahren nicht Fuß zu fassen; doch wird es heute noch stellenweise in Amerika geübt, wo sich seiner hauptsächlich DOHERTY angenommen hat.

Der hohe Kohlenoxydgehalt und die dadurch verursachte Giftigkeit des Kraftgases (und Wassergases) haben bereits ziemlich früh Bedenken erregt, besonders dort, wo man das Gas vor dem

Gebrauch der Kühlung und Reinigung unterwerfen mußte. MOND und LANGER schlugen daher 1889 vor, das Kohlenoxyd mittels Nickels oder Kobalts bei hoher Temperatur in Kohlendioxyd und Kohlenstoff zu spalten und letzteren zur Zersetzung von Wasserdampf unter Bildung von Kohlendioxyd zu benutzen, so daß man ein ungiftiges Kohlensäurewassergas erhielt. Das Verfahren wurde jedoch nicht ausgeführt. Anfangs dieses Jahrhunderts fand dann SABATIER (*Chem.-Ztg.* **1902**, 263), daß Kohlenoxyd im Gemisch mit Wasserstoff bei Gegenwart fein verteilter Metalle und höherer Temperatur Methan und Wasser bildet. Er gründete darauf ein Verfahren, kohlenoxydreiche Gase ungiftig zu machen und ihren Heizwert zu erhöhen. ELWORTHY nahm den Gedanken auf und suchte ihn in die Praxis umzusetzen, doch wurde er durch den Tod daran gehindert. 1909 begann CEDFORD die Arbeiten von neuem (ERDMANN, *Journ. f. Gasbel.* **1911**, 737) und errichtete eine größere Versuchsanlage in England. Neuerdings hat man auch in Deutschland, wo das Verfahren bisher nur wissenschaftlich geprüft wurde, die technische Durchführung in Angriff genommen; doch ist die Aufgabe weder hier noch in England bis jetzt einwandfrei gelöst worden. Jedoch sei darauf hingewiesen, daß die Umsetzung des CO mit Wasserdampf, $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, technisch im großen Maßstabe zur Herstellung von Wasserstoff benutzt wird (Bd I, 377).

Wir wenden uns nunmehr wieder den Gaserzeugern selbst zu. Wie gesagt, hat man bis heute die beiden Grundformen, den Schacht- und den Siemensgenerator, beibehalten. Neuerungen sind nach 1860 vornehmlich bezüglich des Zubehörs zu verzeichnen. Ein wesentlicher Fortschritt für den Gaserzeugerbetrieb war die Einführung des Drehrostes, die Ende der Achtzigerjahre durch TAYLOR geschah. In den ersten Jahren seines Bestehens hat man den Drehrost und die mechanische Entschlackung jedoch wenig beachtet. Erst durch die Bauarten von KERPELY, REHMANN, HILGER u. a., die sämtlich aus den letzten 20 Jahren stammen, ist die Erfindung recht zur Geltung gekommen. Gleichzeitig hat man auch die Beschickungsvorrichtungen für mechanischen Betrieb eingerichtet.

Die steigende Verwendung bituminöser Brennstoffe hat, abgesehen von den schon erwähnten Arbeiten MONDS, mehr und mehr dazu geführt, die Nebenerzeugnisse Teer und Ammoniak zu gewinnen, so daß derartige Anlagen heute vielfach geradeso wie Steinkohlengaswerke umfangreiche Kühl- und Reinigungsanlagen besitzen.

Schließlich muß noch des Sauggases gedacht werden, das wir BÉNIER, der es 1893 einführte, verdanken. Das Sauggasverfahren beruht darauf, daß der Saughub des Gasmotorkolbens dazu benutzt wird, den Unterwind in den Generator einzusaugen, so daß man keines Unterwindgebläses bedarf. Die weitere Ausbildung des Verfahrens ist von BENZ, KÖRTING, PINTSCH, den DEUTZER GASMOTORENWERKEN u. a. übernommen worden und hat zu einem vollen Erfolge geführt.

Erzeugung des Kraftgases.

1. Generatorgas (Luftgas). Verbrennt man Kohlenstoff in Luft, so entsteht stets zunächst Kohlendioxyd (LANG, *Journ. f. Gasbel.* **1888**, 932), selbst bei den höchsten Temperaturen (BOUDOUARD, *Bull. Soc. Chim. France* **1901**, 833; KEPPELER, *Chem. Ztschr.* **1902**, H. 11; WIELANDT, *Journ. f. Gasbel.* **1903**, 201). Die primäre Bildung von CO_2 bestätigen auch MAYER und ALTMAYER (*Journ. f. Gasbel.* **1909**, 282) sowie WEYMANN (*Journ. Soc. chem. Ind.* **1925**, T 47, 81). Zwar nimmt STRACHE (*Journ. f. Gasbel.* **1903**, 434) an, daß zuerst CO entsteht; doch ist dies bis jetzt noch nicht durch den Versuch nachgewiesen worden, daher die primäre Bildung von CO_2 bis auf weiteres als sicher angenommen werden muß.

Kommt Kohlendioxyd mit glühendem Kohlenstoff in Berührung, so tritt eine Reduktion zu Kohlenoxyd ein, deren Umfang von der Temperatur abhängt (BOUDOUARD, *Ztschr. angew. Chem.* **1900**, 812; MAYER und JACOBY, *Journ. f. Gasbel.* **1909**, 283; RHEAD und WHEELER, *Journ. chem. Soc. London* **97**, 2170; **99**, 1140; ARNDT und SCHRAUBE, Festschrift NERNST **1912**, 46; BODMER, Monats-Bulletin **1926**, 181, 198, 239). Während alle bisher genannten Forscher unter gewöhnlichem Atmosphärendruck arbeiteten, bestimmten JELLINEK und DIETHELM (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **124**, 203) das Gleichgewicht auch bei höheren Drucken. Die Ergebnisse der verschiedenen Arbeiten sind in der folgenden Zahlentafel zusammengestellt. Die CO_2-Gehalte ergänzen die angegebenen CO-Werte auf 100%.

Temperatur	1 Atm.						50 Atm.
	BOUDOUARD	MAYER und JACOBY	READ und WHEELER	ARNDT und SCHRAUBE	BODMER	JELLINEK und DIETHELM	
Grad	% CO	% CO	% CO	% CO	% CO	% CO	% CO
400	–	0,2	–	–	1,5	–	–
450	2,2	1,9	–	–	3,9	–	–
500	5,4	4,6	–	–	9,0	7,2	1,0
550	12,0	9,6	–	–	18,1	14,9	2,4
600	23,2	18,0	–	–	31,9	27,1	4,4
650	39,8	30,4	–	–	49,3	43,6	7,9
700	58,7	60,1	–	63,4	67,1	61,8	12,5
750	75,9	75,9	–	78,1	81,1	77,4	20,5
800	87,6	86,9	86,2	88,6	90,1	87,7	29,7
850	94,1	93,2	93,1	94,2	94,9	93,7	40,6
900	97,1	96,4	96,6	97,0	97,3	96,8	52,3
950	98,6	98,1	98,3	98,2	–	98,5	63,5
1000	99,1	99,0	99,1	99,0	99,2	99,3	75,3
1050	–	–	99,6	—	–	99,6	82,2
1100	–	–	99 8	–	99,7	99,9	88,0
1200	–	–	–	–	99,9	–	–

Die genannten Verfasser fanden, daß das Gleichgewicht von der Kohlenstoffmodifikation unabhängig ist; jedoch erfordert seine Einstellung umsomehr Zeit, je härter und dichter die Kohlenstoffmodifikation ist (s. auch NAUMANN und PISTOR, *B.* **18**, 1647; BERTHELOT, Essais de mécanique chimique II, 11; RATHKE, Abhandl. der Naturf.-Ges. Halle **15**, 1881; SCHENK und HELLER, *B.* **38**, 2132; SMITS, *B.* **38**, 4027; BAUR, *Ztschr. physikal. Chem.* **1903**, 361; *Ztschr. Elektrochem.* **1906**, 122; SCHENK, ebenda **1906**, 218; vgl. auch die Ausführungen über Reaktionsfähigkeit im Abschnitt Kokerei, S. 693). Es geht hieraus hervor, daß man zur Erzielung einer möglichst vollständigen Umsetzung von CO_2 in CO Temperaturen über 1000°, am besten 1200–1300°, und eine lange Berührungsdauer, d. h. eine hohe Kohlenstoffschicht anwenden muß. Man geht tunlichst nicht unter 65 *cm* Schichthöhe (BUNTE, *Journ. f. Gasbel.* **1878**, 423ff.; **1879**, 113ff.); sofern die Körnung es erlaubt, wendet man 1–2 *m* an.

Die Vergasung des Kohlenstoffs verläuft nach folgenden Gleichungen:

$$C + O_2 = CO_2 + 97\,300\,kcal;\quad CO_2 + C = 2\,CO - 38\,700\,kcal;\quad 2\,C + O_2 = 2\,CO + 58\,600\,kcal.$$

Es werden also für 1 *kg* C 2442 *kcal* und für 1 m^3 CO 1313 *kcal* frei.

Vergast man den Kohlenstoff in Luft, so erhält man theoretisch ein Gas mit 34,7% CO und 65,3% N (auf Raumteile bezogen). Auf 1 *kg* Kohlenstoff entfallen dann 0,93 m^3 Sauerstoff bzw. 4,43 m^3 Luft, und daraus entstehen 1,86 m^3 Kohlenoxyd bzw. 5,36 m^3 Generatorgas. Der Heizwert dieser Gasmenge beträgt 5649 *kcal.* Vom Heizwert des Kohlenstoffs (8080 *kcal*) sind also 70% im Generatorgas enthalten; die übrigen 30% werden bei der Vergasung entwickelt und dienen zur Erhitzung des Gases; ein Teil davon geht jedoch durch Strahlung und Leitung verloren. Die Temperatur im Generator kann unter diesen Verhältnissen theoretisch 1700° betragen; in Wirklichkeit wird sie jedoch 1500° nicht wesentlich übersteigen.

Das theoretische Generatorgas mit 34,7% CO und 65,3% N wiegt 1,2532 *kg* je 1 m^3. Sein Heizwert beträgt 1054 *kcal* m^3; 1 m^3 braucht zur Verbrennung 0,1735 m^3 Sauerstoff bzw. 0,826 m^3 Luft und liefert 0,347 m^3 CO_2 bzw. 1,658 m^3 Rauchgas. Die Flammentemperatur beträgt 1552°. In der Praxis erreicht man den hohen Kohlenoxydgehalt nicht, da als Brennstoff kein reiner Kohlenstoff zur Verfügung steht. EBELMEN (*Ann. Min.* [4] tome III, 215; tome V, 81; nach LEDEBUR, Gasfeuerungen, Berlin 1891, 22) fand z. B. folgende Zusammensetzung bei Vergasung von Holzkohle (1) und (2): und V. IHERING (Gasmaschinen I, 18; nach STRACHE, Gasbeleuchtung, Braunschweig 1913, 795) gibt Nr. 3 als Beispiel für aus Koks erzeugtes Generatorgas mit einer Verbrennungswärme von 953 *kcal* und einem Heizwert (sog. unterer) von 944 *kcal/m*³.

	1	2	3
	Prozent		
Kohlenoxyd . . .	33,3	33,6	29,4
Stickstoff . . .	63,4	64,2	66,7
Kohlendioxyd .	0,5	0 7	2,0
Wasserstoff	2,8	1,5	1,9

2. *Halbwassergas* (Mischgas, DOWSON-Gas, MOND-Gas). Die bei der Darstellung von Generatorgas

im Gaserzeuger herrschende hohe Temperatur hat verschiedene Nachteile. Zunächst zieht das Gas sehr heiß ab, so daß man den Gaserzeuger mit der Feuerung, die er speisen soll, unmittelbar vereinigen muß, will man die fühlbare Wärme des Gases ausnutzen. Ferner ist der Strahlungsverlust umso größer, je höher die Temperatur ist, und schließlich wirkt die große Hitze zerstörend auf das Generatorfutter und den Rost. Aus diesen Gründen ist eine Herabsetzung der Temperatur im Gaserzeuger dringend erwünscht. Man erreicht sie dadurch, daß man wärmeverbrauchende Vorgänge, die ebenfalls brennbares Gas liefern, neben dem Generatorgasvorgang hervorruft. Am gebräuchlichsten ist die Zersetzung von Wasserdampf durch glühenden Kohlenstoff, die Erzeugung von Wassergas (s. d.).

Die Zersetzung erfolgt für flüssiges Wasser von 0° nach I, und für Wasserdampf von 100° nach II.

I. $2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2 - 138\,400$ *kcal*; II. $2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2 - 116\,600$ *kcal*.

Verbrennt man mittels des freiwerdenden Sauerstoffs Kohlenstoff, so können 2 Fälle eintreten: 1. Der Kohlenstoff verbrennt zu Kohlendioxyd; 2. der Kohlenstoff verbrennt zu Kohlenoxyd bzw. das erstentstandene Kohlendioxyd wird zu Kohlenoxyd reduziert.

1. Der erste Fall verläuft für flüssiges Wasser nach der Gleichung 1*a*, für Wasserdampf nach 1*b*.

1. *a)* $C + 2\,H_2O = 2\,H_2 + CO_2 - 41\,100$ *kcal*; *b)* $C + 2\,H_2O = 2\,H_2 + CO_2 - 19\,300$ *kcal*.

a) Beim Generatorvorgang $2\,C + O_2 = 2\,CO$ werden 58 600 *kcal* frei, d. i. das 1,425fache der für Gleichung 1*a* erforderlichen Wärme. Der ganze Vorgang stellt sich dann folgendermaßen dar:

$$2\,C + O_2 + 1{,}425\,C + 2{,}85\,H_2O = 2\,CO + 1{,}425\,CO_2 + 2{,}85\,H_2.$$

Führt man den Sauerstoff in Form von Luft zu, so entfallen auf 1 *kg* Kohlenstoff 2,58 m^3 Luft und 1,25 *kg* Wasser, wofür 5,44 m^3 Gas entstehen. Das Gas hat die Zusammensetzung: CO 20,0%, H 28,4%, CO_2 14,2%, N 37,4%, Verbrennungswärme 1490 *kcal*, Heizwert 1360 *kcal*.

Die Verbrennungswärme von 5,44 m^3 Gas beträgt rund 8100 *kcal*, die theoretische Nutzwirkung ist 100%.

b) Wird das Wasser als Dampf von 100° eingeführt, so entspricht die beim Generatorvorgang erzeugte Wärme dem 3fachen der zum Wassergasvorgang notwendigen, also:

$$2\,C + O_2 + 3\,C + 6\,H_2O = 2\,CO + 3\,CO_2 + 6\,H_2.$$

Auf 1 *kg* Kohlenstoff sind 1,77 m^3 Luft und 1,8 *kg* Wasserdampf nötig; daraus entstehen 5,45 m^3 Gas, die enhalten: CO 13,6%, H 40,6%, CO_2 20,3%, N 25,5%, Verbrennungswärme 1687 *kcal*, Heizwert 1487 *kcal*.

Der Heizwert von 5,45 m^3 Gas beträgt wiederum 8100 *kcal*, die theoretische Nutzwirkung ist 100%.

2. Wird bei der Umsetzung von H_2O mit C das erstentstandene Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd reduziert, so haben wir folgende Gleichungen: *a)* für flüssiges Wasser von 0°; *b)* für Dampf von 100°:

2. *a)* $C + H_2O = CO + H_2 - 39\,900$ *kcal*; *b)* $C + H_2O = CO + H_2 - 29\,000$ *kcal*.

a) Bei Anwendung flüssigen Wassers ist die verfügbare Wärme gleich dem 1,47fachen der für Gleichung 2*a* notwendigen, also:

$$2\,C + O_2 + 1{,}47\,C + 1{,}47\,H_2O = 2\,CO + 1{,}47\,CO + 1{,}47\,H_2.$$

1 *kg* Kohlenstoff braucht 2,56 m^3 Luft und 0,635 *kg* Wasser und liefert 4,66 m^3 Gas von der Zusammensetzung: CO 39,9%, H 16,9%, N 43,2%, Verbrennungswärme 1736 *kcal*, Heizwert 1654 *kcal*. Verbrennungswärme von 4,66 m^3 = rund 8100 *kcal*. Nutzwirkung 100%.

b) Benutzt man Wasserdampf von 100°, so ist die Wärme gleich dem 2,02fachen der erforderlichen, und die Gleichung lautet:

$$2\,C + O_2 + 2{,}02\,C + 2{,}02\,H_2O = 2\,CO + 2{,}02\,CO + 2{,}02\,H_2.$$

1 *kg* Kohlenstoff braucht 2,19 m^3 Luft und 0,777 *kg* Wasserdampf und liefert 4,53 m^3 Gas, bestehend aus: CO 41,0%, H 20,6%, N 38,4, Verbrennungswärme 1883 *kcal*, Heizwert 1788 *kcal*. Heizwert von 4,53 m^3 = rund 8100 *kcal*. Nutzwirkung 100%.

Aus dem Dargelegten geht hervor, daß man mittels des Halbwassergasverfahrens eine weit bessere Ausnutzung des Kohlenstoffheizwertes in Form brennbaren Gases erzielen kann als mit dem reinen Generatorverfahren. Theoretisch werden bei ersterem 100%, bei letzterem 70% als brennbares Gas gewonnen.

Obgleich man den Gaserzeugern das Wasser gewöhnlich in Dampfform zuführt, kann man der Berechnung doch nicht immer Wasserdampf zugrunde legen (s. 1*b* und 2*b*). Ist der Dampf mittels verlorener Wärme des Generatorbetriebs (strahlende Wärme oder fühlbare Wärme der heißen Gase) oder unter Brennstoffaufwand erzeugt worden, so muß man ihn als flüssiges Wasser ansetzen und den etwa aufgewandten Brennstoff in Rechnung stellen. Hat man den Dampf dagegen mit verlorener Wärme aus Feuerungen gewonnen, so kann er als solcher eingesetzt werden. Dieser Fall

kommt gewöhnlich dort vor, wo das Gas zur Erzeugung hoher Temperaturen verwendet wird und die verbrannten Feuergase den Heizraum mit hoher Temperatur verlassen, also bei Kohlendestillationsöfen, Brennöfen, Schmelzöfen u. dgl.

Bei den oben mitgeteilten Berechnungen ist die restlose Ausnutzung der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs vorausgesetzt worden. Diese ist natürlich in Wirklichkeit nie zu erreichen. SCHUSTER (*Gas- und Wasserfach* **1929**, 715) gibt folgende Stoff- und Wärmeverteilung für einen Halbwassergasgenerator an:

Zusammensetzung des angewandten Koks: 10,0% Wasser, 13,0% Asche, 77,0% Reinkoks. Je 1 *kg* Trockenkoks werden dem Generator zugeführt (Verbrennungswärme von 1 *kg* Reinkoks = 7950 *kcal*):

gebundene Wärme in 1 *kg* Trockenkoks: . . .	0,856 · 7950 =	6810 *kcal*
fühlbare „ „ 1 „ „ . . .	1 · 0,2 · 20 =	4 „
„ „ „ der Koksfeuchtigkeit .	0,111 · 1 · 20 =	2 „
„ „ „ „ Vergasungsluft (2,60 m^3 von 20⁰)	2,60 · 0,312 · 20 =	17 „
fühlbare Wärme im Vergasungsdampf (0,594 *kg* von 100⁰)	0,594 · 640 =	380 „
		7213 *kcal*

Aus dem Generator treten:

gebundene Wärme im Generatorgas (4,55 m^3; Zusammensetzung: 27% CO, 13% H_2, 5% CO_2, 55% N_2)	4,55 · 1216 =	5533 *kcal*
fühlbare Wärme im Generatorgas (150⁰ Gasabgangstemperatur) . . .	4,55 · 0,32 · 150 =	218 „
„ „ „ unzersetzten Wasserdampf (80% Dampfzersetzung)	0,119 · 640 + 0,119 · (150 · 0,465 − 100 · 0,464) =	79 „
„ „ „ Dampf aus der Koksfeuchtigkeit	0,111 · 640 + 0,111 · (150 · 0,465 − 100 · 0,464) =	74 „
„ „ „ „ „ chemisch entstandenem Wasser	0,036 · 640 + 0,036 · (150 · 0,465 − 700 · 0,464) =	24 „
gebundene Wärme im Koks der Schlacken (0,016 *kg* Reinkoks)	0,016 · 7950 =	127 „
ühlbare Wärme in den Schlacken (0,160 *kg* Schlacken von 60⁰)	0,160 · 0,2 · 60 =	2 „
gebundene Wärme im Koks der Flugasche (0,017 *kg* Reinkoks)	0,017 · 7950 =	135 „
Strahlung (5% der gebundenen Wärme des Trockenkoks)	0,05 · 0,856 · 7950 =	340 „
		6532 *kcal*

Der Wärmeüberschuß von 7213 − 6532 = 681 *kcal* wird in einem Kühlmantel zur Dampferzeugung abgefangen. Damit stellt man einerseits den Vergasungsdampf (380 *kcal*) her und gewinnt noch 301 *kcal* in Form von Überschußdampf. Unter der Annahme, daß die im Koks gebundene Wärme (Verbrennungswärme) gleich 100% gesetzt wird, erhält man dann das in Abb. 287 dargestellte Wärmestrombild. Bezeichnet man als Vergasungswirkungsgrad eines Generators das in Prozenten ausgedrückte Verhältnis der im Gas gebundenen Wärme zu der im festen Brennstoff (Koks) gebundenen Wärme, so ergibt sich für den vorbeschriebenen Fall: $\frac{5533}{6810} \cdot 100 = 81{,}3\%$. Der thermische Wirkungsgrad ist das Verhältnis der im Gas, Teer und verwertbaren Überschußdampf enthaltenen Wärme, vermindert um Fremddampf und Kraft, zu der im Brennstoff aufgewendeten Wärme. Unter Vernachlässigung der Kraft ergibt sich für den obigen Fall: $\frac{5533 + 301}{6810} \cdot 100 = 85{,}7\%$.

Wie es nicht gelingt, die Verbrennungswärme voll auszunutzen, ist man auch nicht imstande, die im vorstehenden berechneten Fälle — ausgenommen den letzten, praktischen Betriebsverhältnissen entsprechenden Fall — rein durchzuführen. Man findet beim Kohlenoxydverfahren stets Kohlendioxyd und beim Kohlensäureverfahren stets Kohlenoxyd im Halbwassergas und kann aus den bezüglichen Mengen berechnen, wie weit die betreffenden Reaktionen beteiligt sind.

Die einzuführende Wassermenge kann nach KÖRTING (*Stahl u. Eisen* **1907**, 685) 1 *kg* für 1 *kg C* betragen; STRACHE (Gasbeleuchtung, Braunschweig **1913**, 733) empfiehlt dagegen, nicht mehr als 0,55—0,6 *kg* anzuwenden. Für STRACHES Ansicht sprechen die Ergebnisse von Versuchen, die BONE und WHEELER ausgeführt haben (*Journ. Gaslight* **1907**, 524; **1908**, 134; *Journ. f. Gasbel.* **1907**, 772; **1909**, 65). Sie vergasten Kohle im Druckgasgenerator mit 1—2 *m* Schichthöhe und fanden die besten Ausbeuten, nämlich 72,5—77,8%, bei 0,45 *kg* Dampf für 1 *kg* Kohle. Da man für Kohle stets weniger Dampf als für entgaste Brennstoffe anwenden muß, wird man für Koks etwa 0,5—0,6 *kg* Dampf zuführen dürfen. Man bringt den Dampf meist in Form von Luftfeuchtigkeit ein und pflegt dann seine Menge dadurch zu regeln, daß man die Luft bei gewissen Temperaturen mit Dampf sättigt. Den vorgenannten

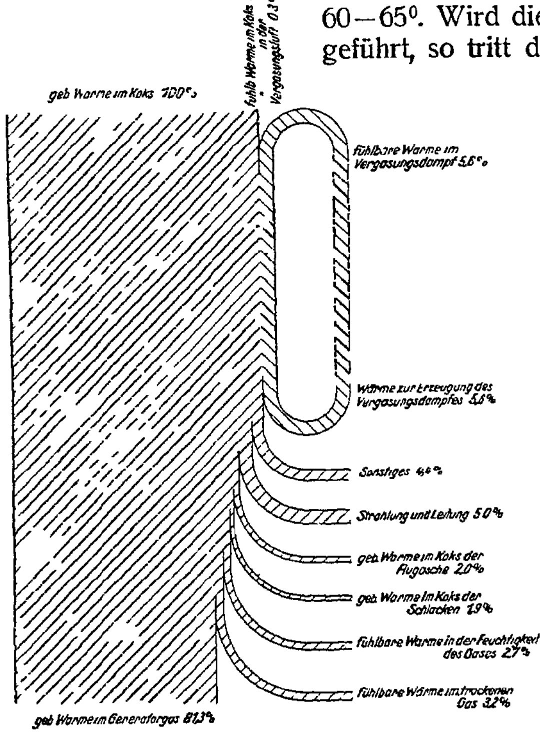


Abb. 287 Warmestrombild eines Zentralgenerators

Verhältnissen entspricht eine Sättigungstemperatur von 60–65°. Wird die Luft durch ein Dampfstrahlgebläse eingeführt, so tritt durch dieses schon eine Anfeuchtung der Luft ein. Nach KORTING (l. c.) verbrauchen solche Gebläse bei 8 *Atm.* Betriebsdruck für 1 m^3 Luft:

bei 50 *mm*	Widerstand	25 *g*	Dampf
„ 100 „	„	37 „	„
„ 200 „	„	55 „	„
„ 300 „	„	74 „	„

0,5–0,6 *kg* Dampf entsprechen 160–170 *g* für 1 m^3 Luft; der Gebläsedampf reicht also nicht annähernd aus.

Als Rohstoff für die Erzeugung des Halbwassergases lassen sich Brennstoffe aller Art verwenden, auch solche, deren Geringwertigkeit ihre Verfeuerung auf dem Rost nicht gestattet. Neben Koks und Anthrazit werden im Generator vergast: Steinkohle, Braunkohle, Torf, Holz, Wasch- und Klaubberge, Koks- und Lokomotivenlösche, Kohlenschlamm, Holzabfälle, Sägemehl, pflanzliche Abfalle u. dgl. Man nimmt auf die Art des Brennstoffs einerseits in der Bauart des Gaserzeugers, andererseits bezüglich der Menge des Wasserdampfes Rücksicht. Je wasserreicher der zu vergasende Brennstoff ist, umso weniger Dampf darf man einführen. Will man Ammoniak als Nebenerzeugnis gewinnen, so pflegt man den Dampfzusatz zu verstärken, um die Temperatur im Gaserzeuger herabzusetzen und damit die Zersetzung des Ammoniaks zu vermindern. Am weitesten hierin geht MOND, indem er für 1 *kg* Kohle bis zu 2,5 *kg* Dampf anwendet.

Zusammensetzung von Halbwassergas

Brennstoff	m^3 Gas fur 1 *kg* Brennstoff	Zusammensetzung des Gases in Prozenten							Heizwert fur 1 m^3 *kcal*	Mitgeteilt von
		CO_2	S K W	CO	CH_4	H_2	O_2	N_2		
Koks	4,74	4,8	–	27,6	2,0	7,0	–	58,6	1190	MEYER
„	–	6,9	–	26,0	0,4	14 0	–	52,8	1200	KÖRTING
Anthrazit	5,46	2,43	–	24,83	2,3	11,0	0,7	58,74	1228	STAUS
„	5,133	5,5	–	23,3	2,0	17,4	0,5	51,3	–	
„	4,65	7,64	–	23,99	1,37	19,88	0,08	47,04	1355V	I UHR
Steinkohle	3,7	3,0	–	28,0	3,0	5,0	–	61,0	1220	KÖRTING
„	4,1	5,0	–	23,0	3,0	13,0	–	56,0	1280	„
MOND-Gas	3,96	17,0	–	11,0	2,4	27,2	–	42,5	1414	„
Aus Steinkohle	–	16,0	–	11,0	2,0	29,0	–	42,3	1344	„
Braunkohle	–	3,4	0,8	25,4	5,3	6,8	0,3	57,4	–	HEMPEL
„	–	3,8	0,4	27,7	1,2	10,3	1,0	55,6	–	SIMMERSBACH
„	–	9,4	–	20,08	1,68	15,6	0,13	53,11	1175	V IHERING
Torf	1,6	11,8	–	17,4	4,05	19,1	1,05	53,2	1212	KÖRTING
Holz	–	15,96	0,28	13,27	2,61	20,97	0,11	46,8	1248	LANGTON

Die Zusammensetzung des Halbwassergases wird durch den vergasten Brennstoff und durch die Menge des eingeführten Dampfes, nicht aber durch die Bauart und Betriebsweise des Gaserzeugers beeinflußt. Vergast man bituminöse Brennstoffe, so findet man im Gase stets Methan, da ja der Vergasung immer die Entgasung vorangeht und das Endergebnis ein Gemisch von Destillations- und

Halbwassergas ist. Der Gehalt an Wasserstoff ist im Verhältnis zum Gehalt an CO und CO_2 größer als beim Vergasen entgaster Brennstoffe, weil Wasserstoff beim Entgasen ebenfalls entsteht.

Vgl. dazu: MEYER, *Journ f. Gasbel.* **1897**, 65, HEMPEL, *Chemische Ind.* **1899**, Nr. 1; KÖRTING, *Journ. f. Gasbel.* **1902**, 579; *Stahl u. Eisen* **1907**, 685; STAUS, *Journ. f. Gasbel.* **1902**, 517, LANGTON, *Journ. Gaslight* **1904**, Nr. 2122; LUHR, Ztschr. Dampfkessel **1909**, 367, SIMMERSBACH, *Stahl u. Eisen* **1912**, 1479, HUMPFREY, *Gluckauf* **1914**, 174.

Über den Einfluß des Wasserdampfes auf die Zusammensetzung des Gases und die Nutzwirkung des Gaserzeugers geben die Versuche von BONE und WHEELER (*Journ. Gaslight* **1907**, Nr. 2297, 524; **1908**, Nr. 2370, 134) den besten Aufschluß. Die Verfasser arbeiteten mit englischer bituminöser Steinkohle in einem Schachtgenerator mit Unterwindgebläse und erzielten:

	Versuch 1				Versuch 2				
	Für 1 *kg* Kohle *kg* Wasserdampf				Fur 1 *kg* Kohle *kg* Wasserdampf				
	0,2	0,21	0,325	0,454	0,45	0,55	0,80	1,12	1,55
Gasausbeute fur 1 *kg* Kohle m^3	3,73	3,697	3,702	3,762	3,85	3,82	3,96	4,1	4,15
Bestehend aus:									
Kohlendioxyd	2,35	2,5	4 4	5,1	5,25	6,95	9,15	11,65	13,25
Kohlenoxyd	31,6	30,6	28,1	27,3	27,3	25,4	21,7	18,35	16,05
Wasserstoff	11,6	12,35	15,45	15,5	16,6	18,3	19,65	21,8	22,65
Methan .	3,05	3 0	3,0	3,05	3,35	3,4	3,4	3,35	3,5
Stickstoff	51,4	51,55	49,05	49,05	47,5	45,9	46,1	44,83	44,55
Heizwert fur 1 m^3 in *kcal*	1502	1486	1490	1470	1585	1570	1490	1438	1400
Vom Dampf zersetzt Prozent	100	95	100	76	87,4	80,0	61,4	52,0	40,0
Nutzwirkung "	73 0	71 8	72,2	72,5	77,8	75,0	72,7	70,1	66,5

Man sieht aus diesen Zahlen deutlich, wie mit steigender Dampfmenge Kohlendioxyd und Wasserstoff zunehmen, während der Kohlenoxydgehalt fällt. Der Heizwert erreicht seinen Höhepunkt bei 0,45 *kg* Dampf und fällt von da ab; ebenso verhält sich die Nutzwirkung. Betreffend Vorgänge im Gaserzeuger s. NAUMANN, *B.* **1892**, 556; LURMANN, *Stahl u. Eisen* **1903**, 433; RAU, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1901**, 26.

HASLAM und seine Mitarbeiter (*Ind. Engin. Chem.* **1925**, 586; **1927**, 119, 141) studierten sowohl die Veränderungen der Gaszusammensetzung in verschiedenen Höhen der Beschickung als auch die gegenseitige Beeinflussung der Höhe der Brennstoffsäule, der Feuerungsgeschwindigkeit (Durchsatz an festem Brennstoff je 1^h und 1 m^2 Generatorquerschnitt) und der Dampfmenge. Die Veränderung der Gaszusammensetzung zeigt die folgende Zahlentafel:

Abstand über dem Rost in *cm*	Gasanalyse in *Vol.-%*						*Mol* Wasser auf 100 *Mol* trockenes Generatorgas
	CO_2	CO	H_2	CH_4	O_2	N_2	
4,8	0	0	0	0	20,9	79,1	15,6
13,0	0	0	0	0	20,9	79,1	15 6
20,6	18,6	3,7	0	0	0,2	77,5	15,3
28,9	10,6	18,2	1,3	0	0	69,9	12,4
35,8	7,8	23,4	3,2	0	0	65,6	9,7
51,0	7,8	24,0	7,5	0,1	0	60,6	4,2
73,9	5,2	26,2	8,2	0,1	0	60,3	6,7
96,7	5,2	26,7	8,6	0,5	0	59,0	6,4
142,5	6,1	24,8	9 3	0,7	0	59,1	5,6

Sie fanden ferner, daß die Dampfzersetzung, die Gasausbeute und der Heizwert des Gases (bedingt durch den Gehalt an CO und H) bei gleichbleibender Feuerungsgeschwindigkeit und Dampfmenge steigen, wenn die Höhe der Brennstoffsäule zunimmt; es steigen aber auch alle genannten Werte bei gleichbleibender Höhe der Brennstoffsäule und Dampfmenge, wenn dafür die Feuerungsgeschwindigkeit zunimmt.

Nebenerzeugnisse. Bei der Verarbeitung bituminöser Brennstoffe im Gaserzeuger geht der Vergasung stets die Entgasung, die trockene Destillation, voraus und liefert ähnlich wie bei der Retortenentgasung Leuchtgas, Wasser, Teer und Ammoniak. Da die Entgasung aber bei niedrigerer Temperatur als in der Gasretorte verläuft und die Dämpfe nicht mehr über glühenden Koks streichen, ist der Teer reichlicher und dünnflüssiger. Werden dem Gaserzeuger hinreichende Dampfmengen zugeführt, so kann man eine größere Menge des Stickstoffs der Kohle in Ammoniak überführen, als bei der Retortenentgasung möglich ist. Ein Ammoniakverlust durch Cyanbildung findet nicht statt. Sofern der Brennstoff weniger Stickstoff als 0,7% enthält, pflegt man die Nebenerzeugnisse nicht zu gewinnen, sondern sucht sie mittels Durchleitens durch die Vergasungszone für den Gasbildungsvorgang nutzbar zu machen, wodurch man gleichzeitig die Reinigung des Gases vereinfacht. Bei der Verarbeitung bituminöser Steinkohlen, Torfe, Wasch- und Klaubberge u. dgl. lohnt sich dagegen die Gewinnung des Ammoniaks meistens. Es empfiehlt sich dann allerdings, so viel Wasserdampf aufzuwenden, daß ein Teil davon unzersetzt hindurchgeht. Der Einfluß des Wasserdampfs auf die Ammoniakbildung zeigt sich recht deutlich bei den Versuchen von BONE und WHEELER (l. c.), deren Ergebnisse folgende waren:

Dampf für 1 *kg* Kohle	*kg*	0,45	0,55	0,80	1,12	1,55
Davon zersetzt	%	87,4	80,0	61,4	52,0	40,0
Ammoniumsulfatausbeute für 1 *t* Kohle	*kg*	17,6	20,0	23,0	29,4	32,3

Man führt das Halbwassergasverfahren mit Ammoniakgewinnung in gewöhnlichen Steinkohlengeneratoren meist derart aus, daß man 0,7—1 *kg* Dampf für 1 *kg* Kohle aufwendet. Dann erhält man zwar nur mittlere Ausbeuten an Ammoniak, gewinnt aber ein ziemlich kohlensäurearmes Gas. Die Zersetzung des Ammoniaks kann durch Kühlung des Gaserzeugers oberhalb der Vergasungszone eingeschränkt werden. Nach GWOSDZ (*Glückauf* **1913**, 980; *Journ. f. Gasbel.* **1913**, 1137) soll man auf diese Weise bis 40 *kg* Ammoniumsulfat aus 1 *t* Kohle gewinnen können.

MOND geht im Dampfzusatz viel weiter, indem er bis zu 2,5 *kg* auf 1 *kg* Kohle aufwendet. Sein Gas enthält allerdings bis 16% CO_2, doch gehen dafür bis 75% des Stickstoffs der Kohle in Ammoniak über. Die ÖSTERREICHISCHEN MANNESMANNWERKE, Komotau, gewannen z. B. aus einer minderwertigen Braunkohle mit 0,86% Stickstoff im Durchschnitt 28,73 *kg* Ammoniumsulfat für 1 *t* trockener Kohle, entsprechend einem Ausbringen von 71%. An Gas wurden für 1 *kg* Kohle 1,96 m^3 mit einem Heizwert von 1450 *kcal* erzeugt (TRENKLER, *Stahl und Eisen* **1913**, 1730). FRANK und CARO haben das MOND-Verfahren auch auf Torf und Waschberge angewandt und wollen dabei ähnliche Erfolge erzielt haben (s. dazu MOND, *Journ. f. Gasbel.* **1889**, 1049: HEBER, Ztschr. f. d. Gew. u. Verwert. d. Braunkohle **1910**, H. 46; *Journ. f. Gasbel.* **1910**, 481; HUMPFREY, *Glückauf* **1914**, 174; *Journ. f. Gasbel.* **1914**, 305).

Ein Nachteil des MOND-Verfahrens liegt in der starken Verdünnung des Ammoniaks; das soll durch das Zonenverfahren vermieden werden (SCHULZ, *Stahl u. Eisen* **1913**, 1221). Bei diesem ist über dem Gaserzeuger eine stehende Retorte aufgebaut, in der die Kohle durch einen Teil des erzeugten heißen Halbwassergases verkokt wird und dann in den Generator fällt. Man hat also nicht so große Mengen ammoniakhaltigen Gases; doch beträgt die Ausbeute nur 25—30% des Stickstoffs (s. auch Ammoniak, Bd. **I**, 351).

3. Generatorgas aus kohlensäurehaltigen Gasen. Anstatt die vom gewöhnlichen Generatorvorgang gelieferte Wärme zur Zersetzung von Wasser und damit zur Erzeugung von Wassergas zu benutzen, kann man sie auch zur Reduktion von Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd verwenden, indem man beispielsweise an Stelle des Wasserdampfs Rauchgase aus einer Feuerung dem Unterwind beimischt. Das Rauchgas wirkt in folgender Weise auf den Kohlenstoff ein:

$$CO_2 + 3{,}76\,N_2 + C = 2\,CO + 3{,}76\,N_2 - 38\,700\ kcal.$$

Bei einem theoretischen Rauchgas mit 21% CO_2 werden also 38 700 *kcal* zur Reduktion verbraucht. Der Generatorvorgang liefert 58 600 *kcal.* Auf Kosten dieser Wärme kann die Kohlensäurereduktion 1,51mal stattfinden:

$$2\,C + O_2 + 3{,}76\,N_2 + 1{,}51\,(CO_2 + 3{,}76\,N_2 + C) = 5{,}02\,CO + 9{,}44\,N_2.$$

1 kg C erfordert dann 2,52 m^3 Luft und 3,81 m^3 Rauchgas und liefert 7,66 m^3 Generatorgas mit 34,7% CO und 65,3% N_2 von 1054 $kcal$. Nutzwirkung 100%.

Unter Einrechnung der bekannten Verluste durch Strahlung und durch das heiß entweichende Gas stellt sich die Sache etwas anders. Das nach vorstehender Gleichung erzeugte Gas enthält bei 600° Abgangstemperatur 61 900 $kcal$ fühlbare Wärme, der Strahlungsverlust beträgt 20 700 $kcal$, so daß der Gesamtverlust sich auf 82 600 $kcal$ beläuft. Der Generatorvorgang liefert unter Berücksichtigung der Verluste nur 22 300 $kcal$. Zur Deckung der obigen 82 400 $kcal$ muß er daher 3,7mal erfolgen, und wir erhalten die Hauptgleichung:

$$4{,}7\,(2\,C + O_2 + 3{,}76\,N_2) + 1{,}51\,(CO_2 + 3{,}76\,N_2 + C) = 12{,}42\,CO + 23{,}35\,N_2.$$

Hiernach entfallen auf 1 kg C 3,81 m^3 Luft, 1,23 m^3 Rauchgas und 6,09 m^3 Generatorgas der bekannten Zusammensetzung. Die Wärmebilanz stellt sich dann wie folgt:

Aufgewandt 10,91 Atomgewichte C	1 054 700 $kcal$	
Heizwert von 35,77 $Mol.$ Gas	840 800 $kcal$	= 79,5%
Als fühlbare Wärme im Gas	152 900 „	= 14,5%
Strahlungsverlust	64 000 „	= 6,0%
	1 057 700 $kcal$	= 100,0%

Damit sind die beiden Grenzfälle festgelegt; der eine liefert 100%, der andere 79,5% Nutzwirkung gegenüber 70% beim Generatorvorgang. Den Posten „fühlbare Wärme im Gas" kann man durch Anwendung heißer Rauchgase bedeutend vermindern. Das geschieht in der Praxis dadurch, daß man die zum Einblasen in den Generator bestimmte Rauchgasmenge so heiß wie möglich aus der Feuerung absaugt und mit dem Rest den Unterwind vorwärmt. Gelingt es, beide Gase mindestens so heiß einzuführen, wie das Generatorgas abzieht, so verschwindet der Posten „fühlbare Wärme" aus der Rechnung, und die Nutzwirkung steigt auf 94%.

Man macht für das Verfahren geltend, daß es Betriebsschwankungen leichter ertrage als das Halbwassergasverfahren und daß es sich für die Vergasung stark schlackender Kohle besonders gut eigne; ein Grund für letzteres ist zwar nicht einzusehen. Das Verfahren läßt sich nur bei Gaserzeugern anwenden, die unmittelbar mit der Feuerung verbunden sind (Retortenöfen); denn nur in diesem Fall sind die Rauchgase heiß genug. Für alle anderen Zwecke ist es unbrauchbar, da es im günstigsten Falle nur gewöhnliches Generatorgas von 1054 $kcal$ liefert (s. dazu Gwosdz, *Glückauf* **1912**, 866; *Journ. f. Gasbel.* **1913**, 167; Hudler, *Gas- und Wasserfach* **1921**, 475). Im allgemeinen enthalten die Rauchgase weniger als 21% Kohlendioxyd; dann wird das Generatorgas stickstoffreicher und weniger heizkräftig.

Anders liegt die Sache, wenn man brennbare Gase hat, die durch Kohlendioxyd verdünnt sind, wie es beim Mond-Gas, Holzgas u. dgl. der Fall ist. Da lohnt es sich unter Umständen, das betreffende Gas, mit Luft gemischt, in einen Generator zu leiten und darin das Kohlendioxyd zu reduzieren, wie Doherty (*Journ. Gaslight* **1910**, III, 657; *Journ. f. Gasbel.* **1910**, 1200) vorgeschlagen hat.

Umrechnung des Mond-Gases.

CO_2	17,0%	= 1,00 $Mol.$
CO	11,0%	= 0,65 „
CH_4	2,5%	= 0,15 „
H_2	27,2%	= 1,60 „
N_2	42,3%	= 2,50 „
	100,0%	= 5,90 $Mol.$

Nimmt man ein Mond-Gas an, das enthält: CO_2 17,0%, CO 11,0%, CH_4 2,5%, H_2 27,2%, N_2 42,3%, Verbrennungswärme 1415 $kcal$, Heizwert 1262 $kcal$ und reduziert das Kohlendioxyd in der beschriebenen Weise, so ergibt sich ohne Berücksichtigung der Verluste durch die abziehenden Gase und die Strahlung nebenstehende Rechnung:

Die Reduktion von 1 $Mol.$ CO_2 zu 2 $Mol.$ CO erfordert 38 700 $kcal$. Da der Generatorvorgang 58 600 $kcal$ liefert, kann man auf dessen Kosten 1,51 $Mol.$ CO_2 reduzieren. Die Gleichung lautet also:

$$2\,C + O_2 + 3{,}76\,N_2 + 1{,}51\,(CO_2 + 0{,}65\,CO + 0{,}15\,CH_4 + 1{,}6\,H_2 + 2{,}5\,N_2 + C) =$$
$$= 6{,}00\,CO + 0{,}23\,CH_4 + 2{,}42\,H_2 + 7{,}54\,N_2.$$

Aus ihr ergibt sich für 1 kg C = 2,52 m^3 Luft und 4,72 m^3 Mond-Gas, und es entstehen 8,57 m^3 Gas. Letzteres ist zusammengesetzt aus: CO_2 37,06%, CH_4 1,42%, H_2 14,95%, N_2 46,57%, Verbrennungswärme 1724 $kcal$, Heizwert 1637 $kcal$.

Nach der Gleichung sind aufgewendet worden.

$3{,}51\ C = 42{,}12\ kg\ C \cdot 8100 = 341\,170\ kcal$
$198{,}7\ m^3$ MOND-Gas $\cdot\ 1415 = 281\,230$ „
Summe . 622 400 *kcal*

Dafur sind gewonnen worden 361 m^3 Gas $\cdot\ 1724 = 622\,400$ *kcal.* Wirkungsgrad 100%

Die Menge des Gases ist durch die Behandlung um 81,6%, seine Verbrennungswärme um 21,8% gestiegen.

Die vorstehend berechnete Ausbeute läßt sich aus bekannten Gründen natürlich nie erzielen; doch kann man einen großen Teil der Eigenwärme des Gases zur Vorwärmung ausnutzen und wird daher bei hohem Kohlendioxydgehalt des Anfangsgases stets Vorteile erzielen. Es ist keineswegs nötig, die Reduktion und den Generatorvorgang gleichzeitig verlaufen zu lassen, indem man dem zu reduzierenden Gase Luft zusetzt. Oft wird es vorgezogen, den Generator mit Luft heißzublasen und ihn dann durch Reduktion wieder zu kühlen, so daß sich ein ähnlicher Vorgang wie bei der Wassergaserzeugung abspielt.

Das Verfahren der chemischen Regeneration von Feuergasen wird in Deutschland nicht ausgeführt, dagegen in Amerika, wo man Gemenge von Luft und Feuergasen zu gleichen Teilen anwendet, so daß das Gemisch 9—10% CO_2 enthält. In Deutschland findet man stellenweise die Anwendung von 2 oder mehr hintereinander geschalteten Gaserzeugern zum Zweck der Aufbesserung des im ersten Gaserzeuger entstandenen Gases (s. dazu JAHNS, Ringgeneratoranlage, *Glückauf* **1903**, 1180; *Journ. f. Gasbel.* **1904**, 258).

*4. **Kohlenoxydarmes Kraftgas.*** Der hohe Gehalt des Kraftgases an Kohlenoxyd verleiht dem Gase eine gewisse Giftigkeit, die durch die Geruchlosigkeit des Kraftgases besonders gefährlich wird. Daher sind schon seit langem Bestrebungen im Gange, das Kohlenoxyd in irgend einer Weise zu beseitigen. Sie haben jedoch bislang noch keine praktische Anwendung auf Kraftgas gefunden; da sie vornehmlich fur Wassergas in Frage kommen, werden sie dort abgehandelt werden (s. Wassergas)

*5. **Die Gaserzeuger.*** Man gibt dem Gaserzeuger selbst die Gestalt eines Schachtofens von mehr als 2 *m* Tiefe und führt seine Wände aus feuerfesten Steinen auf; mindestens dienen die letzteren als Futter, wenn der Mantel z. B. aus Eisenblech hergestellt ist. Eisenmäntel ohne Futter werden bei Generatoren angewandt, die mit Kühlmänteln versehen sind. Zum Beschicken ist der Gaserzeuger am oberen Ende mit einer Öffnung von hinreichender Größe versehen, die mit einem durch Sand gedichteten Deckel oder mit einer gasdichten Beschickungsvorrichtung verschlossen ist. Den unteren Abschluß bildet meist ein Rost, unter dem sich der Aschenfall befindet; doch ruht die Beschickung bei manchen Gaserzeugern auch auf dem Schachtboden. Die Verbrennungsluft führt man gewöhnlich unter dem Rost entweder von der Mitte oder von der Seite oder von beiden her ein. Bei manchen Gaserzeugern wird oberhalb und unterhalb der Beschickung die Luft eingeleitet, in seltenen Fällen nur von oben. Rostlose Gaserzeuger sind oft wie Hochöfen mit Windformen ausgestattet. Den Gasabgang pflegt man als Kanal oder weites Rohr zu gestalten und oberhalb der Beschickung oder, was gebräuchlicher ist, inmitten der Beschickung anzusetzen, jedoch derart, daß die Schichthöhe vom Rost bis zur Unterkante des Gasabgangs zur Reduktion der Kohlensäure ausreicht. Im übrigen sind Gestalt und Ausrüstung der Gaserzeuger vom Brennstoff, dem Betriebsort und dem Zweck abhängig. Bezüglich des letzteren kann man unterscheiden:

a) Gaserzeuger, deren Gas, ohne abgekühlt zu werden, verbrannt wird. Sie arbeiten mit Schornsteinzug.

b) Gaserzeuger, deren Gas lediglich zum Betrieb von Gaskraftmaschinen benutzt wird. Sie werden von der Kraftmaschine selbst, manchmal unter Mithilfe von Gebläsen, betrieben.

c) Gaserzeuger, deren Gas nach dem Kühlen und Reinigen zum Heizen u. dgl. dient. Sie werden mit Gebläsen betrieben.

a) Die mit Schornsteinzug arbeitenden Gaserzeuger erbaut man stets aus feuerfesten Steinen ohne Eisenmantel. Der Schacht erweitert sich vom Rost ab oder dicht darüber nach einer oder mehreren Seiten hin, damit die Verbrennungsluft nicht an den Wänden aufsteigen kann. Nur in seltenen Fallen arbeitet man ohne Rost; gewohnlich baut man einen Treppen- oder Planrost oder beides ein; auch schräge und senkrechte Roste finden für sich oder mit Planrosten verbunden Anwendung. Der Rost ist während des Betriebs stets zugänglich. Unter ihm befindet sich oft ein Wasserschiff zum Abloschen der Schlacke. Bei vielen Gaserzeugern hat die Luft freien Zutritt zu dem Raum unter dem Rost. Meist schließt man diesen jedoch durch Türen ab und bringt regelbare Lufteinlässe an. Werden stark wasserhaltige Brennstoffe, Holz, Torf, Braunkohle u. dgl., verfeuert, so führt man dem Rost nur Luft zu; bei Kohle und Koks wird gewöhnlich Dampf unter Atmosphärendruck miteingeleitet. Oberhalb der Beschickung muß der Gaserzeuger gut gedichtet werden, da sonst Luft eintritt und das Gas vorzeitig verbrennt.

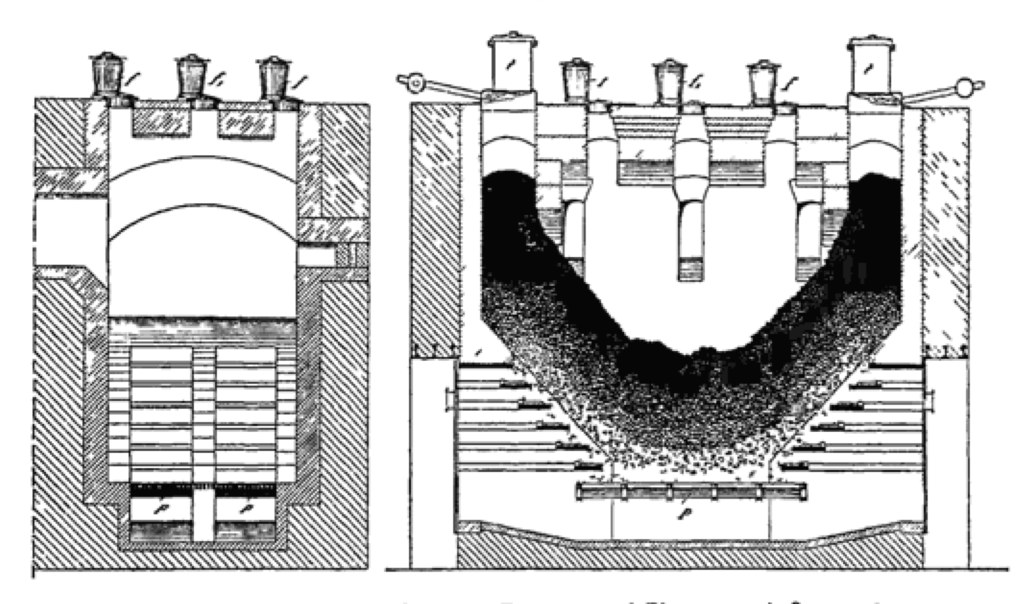


Abb. 288. Generator mit kombiniertem Treppen- und Planrost nach SCHMATOLLA

Für Braunkohlen, Steinkohlen und Koks bedient man sich wohl ausschließlich der SIEMENS-Gaserzeuger und ihrer Abkömmlinge. Sie zeichnen sich durch starke Abschrägung der Vorderwand, oft auch der Rückwand aus, während die Seitenwände senkrecht sind. Die Abb. 288 zeigt eine derartige, von SCHMATOLLA stammende Bauart (Gaserzeuger, Hannover 1908, S. 43), bestimmt für dichtliegende, bituminöse, aber nicht backende Brennstoffe.

Der Gaserzeuger besitzt auf beiden Seiten Treppenroste, die auf dem Planrost *p* ruhen, und ist infolge dieser großen Rostflache sehr leistungsfähig Die von den Fulltrichtern *t* aus eingefuhrte Kohle bleibt vorwiegend auf dem Treppenrost liegen; daher sind noch 9 Fülltrichter *f* angebracht, die den Planrost versorgen und nebenher als Stochlocher benutzt werden

Fur backende Steinkohlen empfiehlt SCHMATOLLA (Gaserzeuger, S 47) einen Gaserzeuger mit Planrost, dessen Rost so tief unter dem Schacht liegt, daß sich die Kohle boscht und somit der Luft viel Flache bietet Durch Anwendung von mehreren uber den Gaserzeuger verteilten Fullvorrichtungen kann man die Kohle in kleinen Mengen von verschiedenen Stellen des Querschnitts aufgeben und vermeidet dadurch die Bildung zusammenhangender Kokskuchen

Sehr feinkörniger, nichtbackender Brennstoff, Koksgrus, Lokomotivenlösche u. dgl., erfordert eine besonders sorgfältig durchdachte Bauart, die bei geringster Schichtendicke doch ein gutes Gas liefert. Die Firma JULIUS PINTSCH A. G. hat diese Forderung mittels der Bauart Abb. 289 gelöst (MEYER, *Journ. f. Gasbel.* **1912**, 77). Der Gaserzeuger besitzt einen doppelseitigen Treppenrost und ist

in der Mitte mit einem bedachten Gasabgang versehen. Über diesem kann der Brennstoff beliebig hoch aufgehäuft werden, ohne die Schichtendicke zu beeinflussen. Allerdings kommt man bei sehr feinkörnigen Brennstoffen mit dem Schornsteinzug allein nicht aus, sondern muß ihn durch ein Dampfstrahlgebläse unterstützen.

b) Die zum Kraftmaschinenbetrieb dienenden Gaserzeuger werden allgemein als Sauggaserzeuger bezeichnet, weil die Luft durch die saugende Wirkung des Maschinenkolbens eingeführt wird. Sie haben vorwiegend Schächte mit senkrechten oder wenig geneigten Wänden und sind mit Planrosten ausgestattet. Beim Verfeuern bituminöser Kohle pflegt man das teerhaltige Destillationsgas für sich abzusaugen und unter den Rost zu blasen oder benutzt Doppelfeuergaserzeuger, so daß das eigentliche Sauggas teerfrei ist. Unter allen Umständen muß das Gas jedoch gereinigt werden, damit die Kraftmaschine nicht leidet. Seine Abkühlung läßt sich daher nicht umgehen. Die dabei freiwerdende Eigenwärme des Gases nutzt man gewöhnlich zur Erzeugung des Wasserdampfes, seltener zur Vorwärmung der Verbrennungsluft aus.

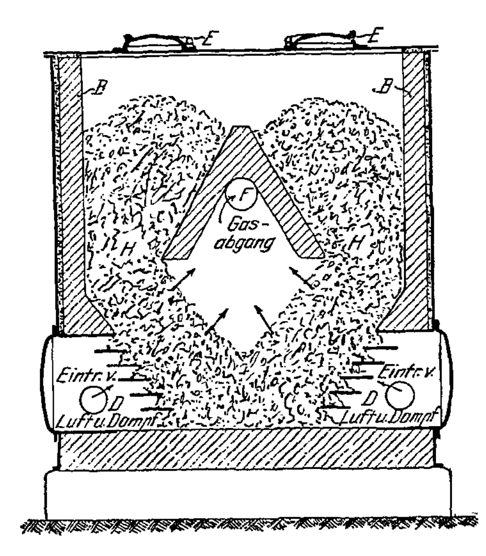


Abb. 289. Treppenrostgenerator für Koksgrus, Anthrazitgrus und Rauchkammerlösche von J. PINTSCH A.-G., Berlin.

Eine Sauggasanlage für Anthrazitverfeuerung zeigt Abb. 290 (Bauart BENZ nach STAUS, *Journ. f. Gasbel.* **1902**, 519).

A ist der mit Planrost versehene Gaserzeuger mit dem Doppelverschluß *F*. Er wird mittels des punktiert gezeichneten Handregulators angeblasen; die Gase ziehen dann durch den Rußabscheider *B*, den Dampferzeuger *C*, das Ventil *I* und das Rohr *L* ins Freie. Nach 12–15′ ist das Gas „reif", wovon man sich durch Anzünden an einem bei *I* angebrachten Probierhahn überzeugt. Brennt es dort, so schließt man *L* mittels des Wechselventils *I*, bläst das Gas eine Weile durch den Skrubber *D* und den Gastopf *E* und stellt den Motor an, sobald die Luft ausgetrieben ist. Der Handventilator wird jetzt angehalten, da der Motor die erforderliche Verbrennungsluft nunmehr selbst ansaugt. Soll das Gas noch anderen, z. B. Heizzwecken dienen, so schaltet man einen Sauger in die Leitung ein, so daß das Gas jenseits der Anlage unter Druck steht (KÖRTING).

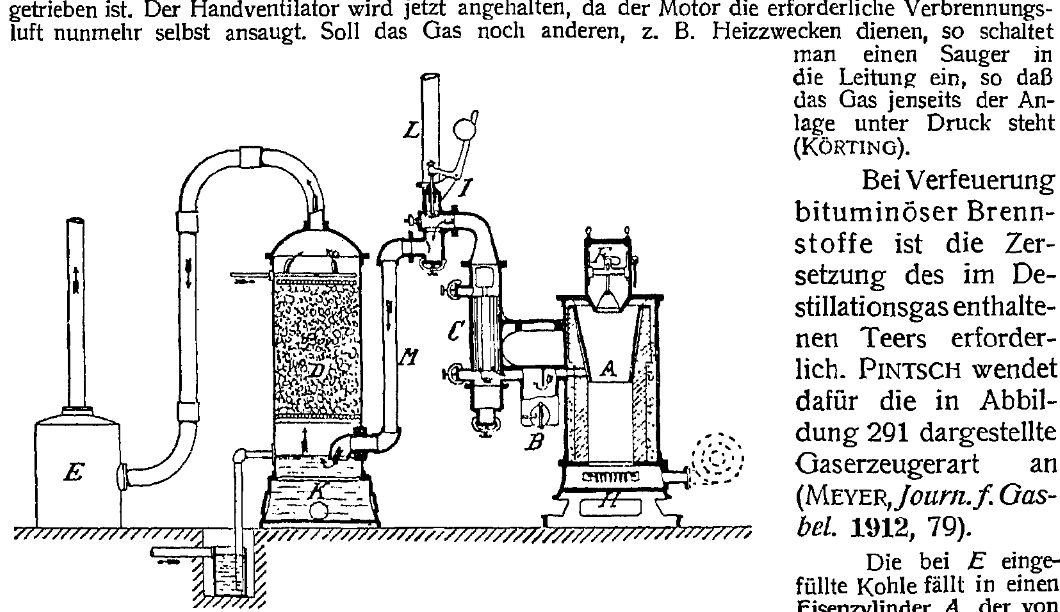


Abb. 290. Sauggeneratoranlage von BENZ.

Bei Verfeuerung bituminöser Brennstoffe ist die Zersetzung des im Destillationsgas enthaltenen Teers erforderlich. PINTSCH wendet dafür die in Abbildung 291 dargestellte Gaserzeugerart an (MEYER, *Journ. f. Gasbel.* **1912**, 79).

Die bei *E* eingefüllte Kohle fällt in einen Eisenzylinder *A*, der von dem im Schacht *H* er-

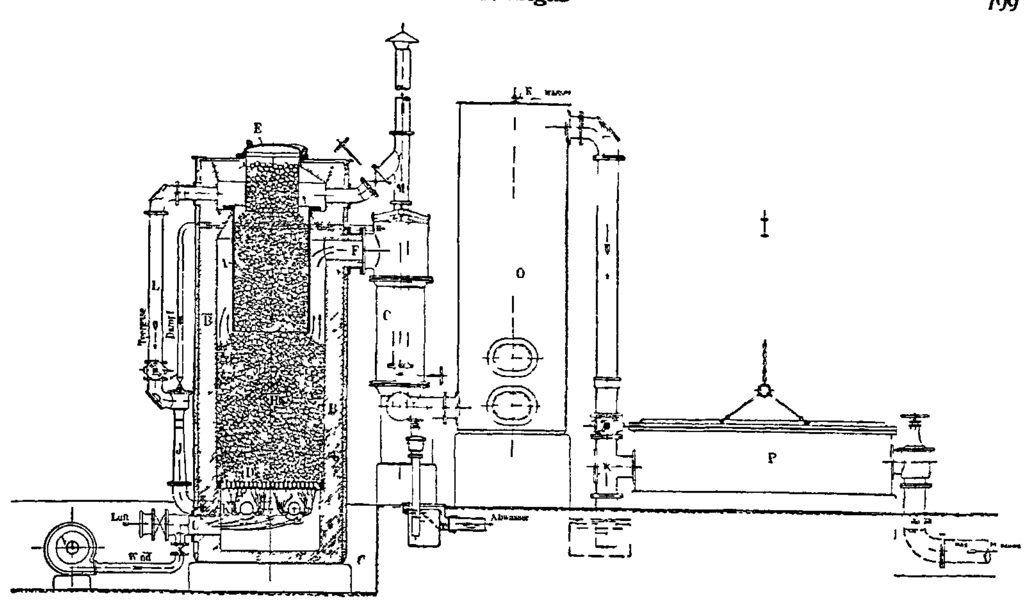


Abb 291. Sauggasanlage zur Vergasung von Steinkohle von J. PINTSCH A.-G, Berlin

zeugten Sauggas auf dessen Wege zum Abzug F umspült und geheizt wird. Die Kohle wird dadurch entgast. Ihr teerhaltiges Destillationsgas wird mittels des Dampfstrahlgeblases J durch die Leitung L angesaugt und bei K unter den Rost geblasen. Die von C her eintretende Luft verbrennt es, und die Verbrennungsgase durchziehen mit der überschüssigen Luft und dem Dampf die Koksschicht H, die von dem in A entgasten Brennstoff gebildet wird. Im übrigen ist die Anlage, wie üblich, mit Dampferzeuger G und Skrubber O versehen, wozu noch der Sägemehlreiniger P tritt.

Anstatt das Destillationsgas abzusaugen und unter den Rost zu blasen, kann man es gleich nach der Erzeugung verbrennen, wie es bei den Doppelfeuergaserzeugern geschieht. Eine derartige Bauart, ebenfalls von PINTSCH (MEYER, *Journ. f. Gasbel.* **1912**, 80), zeigt Abb. 292. Der Gaserzeuger wird, wie üblich, von oben her beschickt, erhält seine Luft aber nicht nur von unten, sondern auch von oben, während das Sauggas in der Mitte abzieht. Die bituminöse Kohle brennt im Oberteil des Gaserzeugers und wird dort entgast. Die Destillationserzeugnisse ziehen zusammen mit überschüssiger Luft abwärts und gehen in der glühenden Brennstoffschicht in teerfreies Gas über. Der Koks rutscht abwärts und wird durch die unten eintretende Luft vergast. Der dargestellte Gaserzeuger ist übrigens mit Wander-

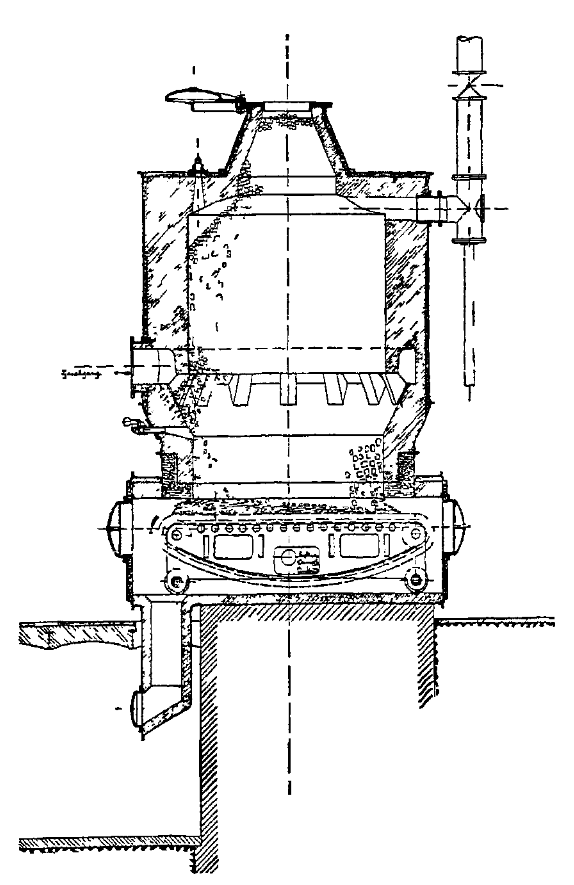


Abb. 292 Doppelfeuergenerator mit mechanischer Entschlackung von J. PINTSCH A.-G., Berlin.

rost, also mit mechanischer Entschlackung versehen, deren Eigenart ohne weiteres aus der Zeichnung hervorgeht.

c) Die Druckgaserzeuger werden, wie der Name sagt, mit Gebläsen betrieben; den Wind leitet man unten in der Mitte oder von der Seite ein und fügt ihm Dampf zu, wenn man nicht auf geschmolzene Schlacke arbeitet. Infolge dieser Betriebsart muß der Rost luftdicht abgeschlossen sein. Man verschließt ihn entweder durch Türen oder mittels Wassers. Der Gaserzeuger ist meist zylindrisch gestaltet und besitzt manchmal eine Rast wie der Hochofen, dem er sehr ähnelt. Das feuerfeste Mauerwerk pflegt man in einen Eisenblechmantel einzubauen, läßt aber manchmal das Futter weg, in welchem Fall der Mantel natürlich gekühlt werden muß. Auch gefutterte Mäntel kühlt man oft an der heißesten Zone. Die Wärme benutzt man nicht selten zur Erzeugung des erforderlichen Wasserdampfes. Die Beschickungsvorrichtungen sind stets mit Doppelverschlüssen ausgestattet; auch werden sie manchmal mechanisch betrieben. Sofern man Roste anwendet, gibt man ihnen gewöhnlich eine mechanische Entschlackung bei; man gestaltet sie als Drehroste. Hie und da legt man den Rost fest und bewegt den Schacht oder einen Teil desselben, auch kann man Rost und Schacht einander entgegengesetzt drehen. Schließlich werden noch Rührvorrichtungen zum Zerbrechen der bei Verwendung von Backkohle entstehenden Kokskuchen und zum Abstoßen der Schlacke angebracht. Gerade auf dem Gebiet der Druckgaserzeuger hat man sehr viel geleistet und dadurch die Vorrichtungen auf einen hohen Grad der Vollendung gebracht. Da man das Gas meist weit zu leiten hat, unterwirft man es einer eingehenden Reinigung durch Kühler, Skrubber und Trockenreiniger, für welche die bei der Leuchtgaserzeugung (s. d.) gebräuchlichen Vorrichtungen angewandt werden.

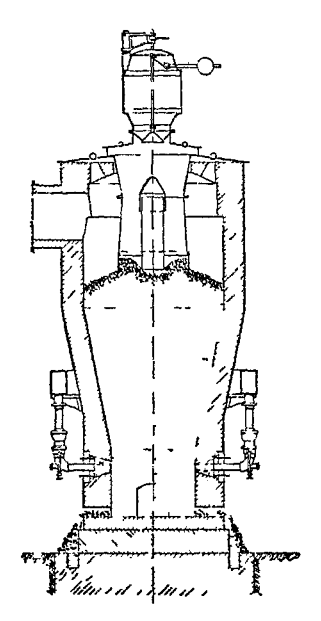


Abb 293 S F.H -Generator von FICHET & HEURTEY, Paris.

Als Beispiel für einen rostlosen Druckgaserzeuger mit Schlackenabstich ist in Abb. 293 die S. F. H.-Bauart von FICHET und HEURTEY dargestellt (HOFMANN, *Stahl u. Eisen* **1910**, I, 1003).

Der Gaserzeuger hat die Gestalt eines Holzkohlenhochofens; er besteht aus einem feuerfest gefutterten Blechmantel, der unten durch einen Bodenstein abgeschlossen und mit 2 Abstichlochern versehen ist Durch 3—6 wassergekuhlte Formen wird in geeigneter Hohe uber dem Boden trockener Wind mit 500—1500 *mm* Wassersaulendruck eingeblasen Die zu vergasende Kohle wird mit Kalkstein und Sand versetzt zwecks Bildung leichtflussiger Schlacke und durch eine gasdichte Fullvorrichtung in den Gaserzeuger eingefuhrt Der Schlackenabstich geschieht nach je 1—2^h durch eines der Abstichlocher Die flussige Schlacke greift naturlich das Mauerwerk an, daher muß man die Ausmauerung des Gestells, d h des unteren zylindrischen Raumes, nach je 3 Monaten erneuern, das ubrige Mauerwerk halt ebenso lange wie bei anderen Gaserzeugern Vgl. ferner den Abstichgenerator mit abfließenden Schlacken von J. PINTSCH A-G, Bd **1**, 337, Abb. 115.

In Abb. 294 ist ein zur Herstellung von Industriegas für die Beheizung von Ofen, Retorten, Kesseln u. s. w. geeigneter, sehr verbreiteter Gaserzeuger dargestellt, der sog. Reingaserzeuger von ZAHN & CO., Berlin. Das Hauptmerkmal dieses Gaserzeugers besteht darin, daß die Brennstoffzufuhr von der Gasabführung getrennt ist. Dies hat den Vorteil, daß das im Gaserzeuger entstehende Kraftgas nahezu frei von Flugstaub ist, daher der Name Reingaserzeuger. Zwischen dem Vergasungsraum und dem Gasabgang sind Ausgleichskammern zum Absitzen des Staubes eingeschaltet; der Staub bleibt also innerhalb des Generators zurück. Der Gaserzeuger in Abb. 294 ist ohne mechanische Entschlackung eingerichtet, doch läßt er sich nach Art der im folgenden beschriebenen Generatoren zur mechanischen Entfernung Schlacken drehbar ausführen.

Die mit Dampf und Luft arbeitenden Druckgaserzeuger rüstet man meist mit beweglichem Unterteil zum Zweck der leichteren Schlackenbeseitigung aus. Eine Bauart von FICHET und HEURTEY (HOFMANN, *Stahl u. Eisen* **1910**, I, 996) mit handbetriebener Entschlackvorrichtung ist in Abb. 295 wiedergegeben. Die Asche ruht auf einer nach der Mitte zu aufgebogenen Schüssel, die von außen mittels Handkurbel und Vorgelege zeitweilig gedreht wird. Beim Drehen fällt die Asche über den Schüsselrand in den Aschenraum und kann nach Abstellen des Gebläses durch das Mannloch entfernt werden. Der Gaserzeuger ist mit Blech bis unten hin fest ummantelt. Das Gemisch von Dampf und Luft wird oberhalb der Aschenschüssel in die Mitte der Beschickung durch abgedeckte Öffnungen eingeführt. Den Dampf kann man durch bekannte Ausnutzung der Eigenwärme des abziehenden Gases gewinnen.

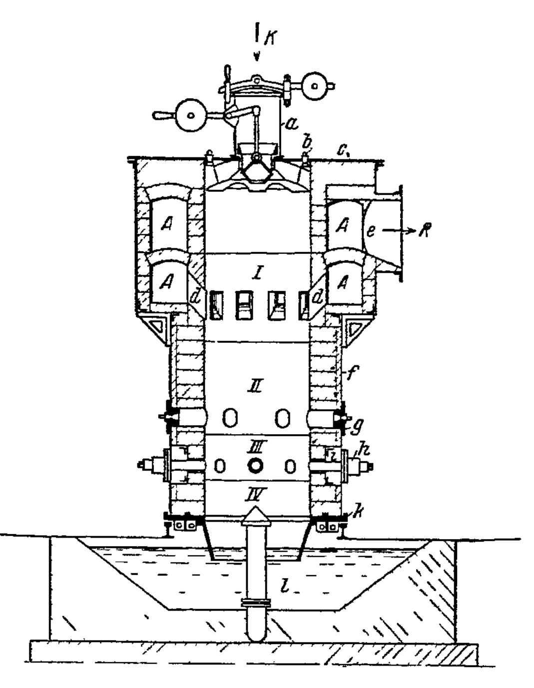


Abb. 294. Schnitt durch einen Reingaserzeuger ohne mechanische Entaschung von ZAHN & Co., G. B. M. H., Berlin.
K Kohlenaufgabe; *A* Ausgleichkammer; *R* Reingas-Abgang; *I* Entgasung; *II* Reduktion; *III* Brennzone; *IV* Schlacke, Asche; *a* Fullkasten; *b* Stoßlocher; *c* Deckplatte; *d* Gasschlitze; *e* Abgangsrohr; *f* Mantel; *g* Schaulocher; *h* Luftdüsen; *i* Windkasten; *k* Grundplatte; *l* Wasserschiff.

Ein Gaserzeuger mit maschinell angetriebenem Drehrost nach KERPELY, abgeändert von MARISCHKA, ist in Abb. 296 dargestellt. Der Rost besteht aus kegelförmig übereinander angebrachten Ringen, aus deren Spalten das Dampfluftgemisch austritt. Der Mittelpunkt des Rostes liegt seitlich der Achse, wodurch ein wirksames Zerbrechen der Schlacke stattfindet. Der Rost ist mit der Aschenschüssel fest verbunden und wird mit ihr gedreht; Abstreicher besorgen das Auswerfen der Asche aus der Schüssel. Letztere ist mit Wasser gefüllt, in das der Generatormantel eintaucht. Der Gaserzeuger besteht nur aus Schmiedeeisen und ist als Dampfkessel ausgebildet, dessen Wasser die Überhitzung des Mantels verhütet. Der Dampfkessel ist 2teilig und mit Siederöhren versehen, die von dem abziehenden Gase umspült werden. Man gewinnt also die fühlbare Wärme des Gases und die strahlende Wärme des Gaserzeugers; die Nutzwirkung des Gaserzeugers beträgt infolgedessen 92,5%, und das Gas zieht mit etwa 220° ab. Der Dampf hat 5–5½ *Atm.* Spannung und mehr (Hochdruckdampf-Gaserzeuger).

Zum Schluß sei noch der schematische Schnitt durch eine MOND-Gasanlage wiedergegeben (Abb. 297), woran man die Ausnutzung der Wärme gut erkennen kann.

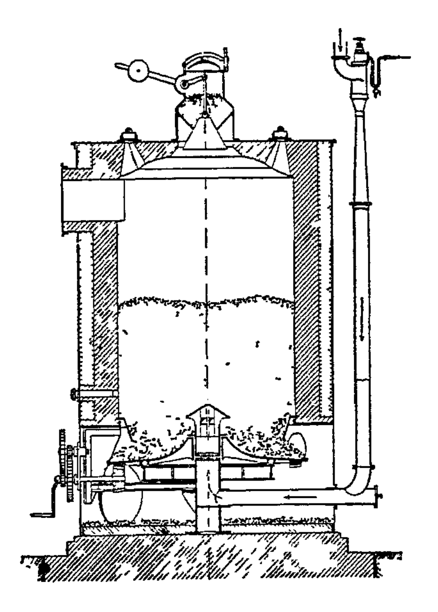


Abb. 295 Gaserzeuger nach FICHET und HEURTEY mit mechanischer Entfernung der Asche

Das aus den Gaserzeugern *C* kommende heiße Gas wärmt erst das Dampfluftgemisch im Erhitzer *d* vor, wird dann in *e* gewaschen, in *f* mit Säure von Ammoniak befreit und in *h* durch Berieselung mit Wasser gekühlt. Das

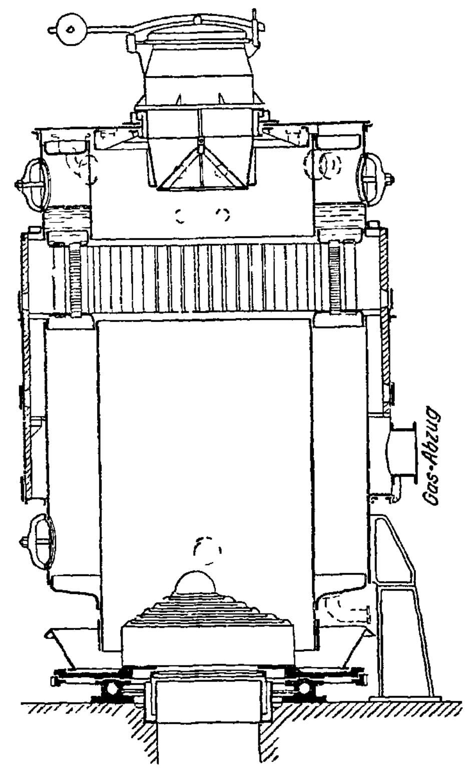


Abb 296 Gaserzeuger der Wiener Gaswerke nach KERPELY-MARISCHKA.

ablaufende heiße Wasser gelangt zum Turm *i* und dient hier zum Vorwärmen und Sättigen der Verbrennungsluft. Durch diese weitgehende Wiedergewinnung der Wärme gelingt es trotz der großen Mengen Wasserdampf, die unzersetzt den Gaserzeuger durchströmen, einen Wirkungsgrad von 75—85% zu erzielen

6. Betrieb und Untersuchung der Gaserzeuger. Der Betrieb der Gaserzeuger muß im Vergleich zu anderen Gasbetrieben als einfach bezeichnet werden und läßt sich bei einiger Aufmerksamkeit ohne Schwierigkeit führen. Die Beschickung mit Brennstoff geschieht am besten in bestimmten Zeitabständen, die sich aus der Erfahrung ergeben, und muß derart geregelt werden, daß die Brennstoffschicht im Gaserzeuger stets annähernd gleiche Höhe hat, sofern der Erzeuger nicht großen Vorratsraum besitzt. Auch soll die Oberfläche der Schicht möglichst eben sein. Es erleichtert den Betrieb sehr, wenn der Brennstoff gleichmäßige Körnung hat. Bei sehr feinem Korn ist es vorteilhaft, den Brennstoff zu brikettieren.

Vor dem Beschicken und nach Bedarf wird der Brennstoff mit Schürstangen von Hand oder mit Hilfe von mechanischen Bewegungsvorrichtungen (CHAPMAN, *Iron Age* **108**, 1671) aufgelockert, was besonders bei Backkohlen wichtig ist. Das Schlacken geschieht wie das Beschicken in bestimmten Zeitabständen, falls man keine mechanisch betriebenen Roste hat. Vielfach bricht man zwischen 2 Schlackzeiten die Schlacke auf, um der Luft wieder freien Durchgang zu schaffen. Hat man stark schlackenden, feinkörnigen Brennstoff, so ist der Zusatz größerer Stücke oft vorteilhaft; fehlt es an solchen, so tun Schamotte- oder Kalksteinbrocken dieselben Dienste. Letztere sind besonders für Backkohlen geeignet, da sie das Backen stören.

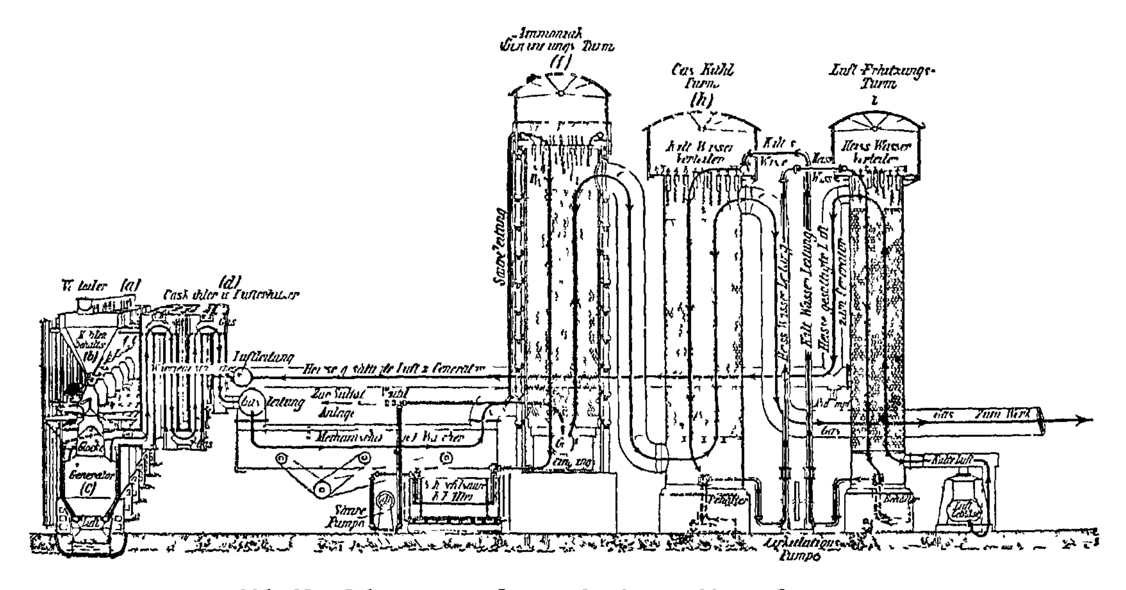


Abb. 297. Schematischer Schnitt durch eine MOND-Gasanlage.

Von größter Wichtigkeit ist die richtige Bemessung der Luft- und Dampfzufuhr, die mittels Druck- und Zugmessung und Gasanalyse überwacht wird. Führt man zu viel Wasserdampf zu, so erhält man ein an CO_2 und H_2 reiches Gas; wird zu wenig zugesetzt, so tritt starkes Verschlacken ein. Der Dampf muß völlig trocken sein, was am besten durch Überhitzung erreicht wird. Wie diese zusammen mit der Vorwärmung der Luft zu erreichen ist, haben wir an mehreren Beispielen gesehen.

Die Untersuchung eines Gaserzeugers beginnt mit der Analyse des Brennstoffs und der Bestimmung des stündlichen Durchsatzes. Die Menge der anfallenden Schlacke und ihr Gehalt an Brennstoff sind zu ermitteln. Ferner bestimmt man Menge und Temperatur von Verbrennungsluft und Dampf. Vom erzeugten Gase stellt man Menge, durchschnittliche Zusammensetzung, Heizwert, *spez. Gew.* und Abgangstemperatur fest. Die Ergebnisse werden in Gestalt einer genauen Wärmebilanz zusammengestellt. Der Verein Deutscher Ingenieure hat Normen hierfür ausgearbeitet (PLENZ, *Gas- und Wasserfach* **1926**, 211).

Literatur: LEDEBUR, Die Gasfeuerungen für metallurgische Zwecke. Leipzig 1890. – V. JÜPTNER und TOLDT, Chemisch-kalorische Untersuchungen über Generatoren. Leipzig 1900. – V. JÜPTNER, Beiträge zur Theorie des Generator- und Wassergasprozesses. Stuttgart 1904. - DOWSON und LARTER, Producer Gas. London 1906. – WYER, Producer Gas and Gas Producers. London 1906. – V. IHERING, Die Generatoren zur Gaserzeugung, Leipzig 1907. – SCHMATOLLA, Die Gaserzeuger und Gasfeuerungen. Hannover 1908. – MILLER, Kraftgas und Gaserzeuger. Chicago 1910. – LATTA, American Producer Practice. New York 1910. – FISCHER, Kraftgas. Leipzig 1911. – KIETAIBL, Das Generatorgas. Wien 1910. – Derselbe, Braunkohlen-Kraftgasanlage (Atlas). Halle 1911. – STRACHE, Gasbeleuchtung und Gasfabrikation. Braunschweig 1913. – HERMANNS, Vergasung und Gaserzeuger. Halle a. d. S. 1921. – DE GRAHL, Wirtschaftliche Verwertung der Brennstoffe. 3. Aufl., München 1923. – RAMBUSH, Modern Gas Producers. London 1923. – TRENKLER, Gaserzeuger. Berlin 1923. – FLOROW, Gaserzeuger und Vergasung der Brennstoffe. Moskau und Leningrad 1927. – FABER, Braunkohlengeneratorgas. Halle a. d. S. 1928. – MUHLERT-DREWS, Technische Gase. Leipzig 1928. – BERTELSMANN-SCHUSTER, Technische Behandlung gasförmiger Stoffe. Berlin 1930.

Wichtige Aufsätze betreffend Theorie: NAUMANN, *Journ. f. Gasbel.* **1892**, 288; BOUDOUARD, *Compt. rend. Acad. Sciences* **1900**, 1204; STRACHE, *Journ. f. Gasbel.* **1903**, 434; LÜRMANN, *Stahl u. Eisen* **1903**, 433; MAYER und JACOBY, *Journ. f. Gasbel.* **1909**, 282; NEUMANN, ebenda **1913**, 893; SEIGLE, *Rev. Metallurgie* **1921**, 81, 608; V. JÜPTNER, *Ztschr. physikal. Chem.* **100**, 231; OSTWALD, *Gas- und Wasserfach* **1922**, 200; GOFF, *Ind. engin. Chem.* **1926**, 585; BRASS, *Sprechsaal* **1927**, 689 ff.; NITZSCHMANN, *Chem.-Ztg.* **1927**, 197; RUHLAND, *Gas- und Wasserfach* **1927**, 642 ff.

Betreffend Gaserzeuger: RAU, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1901**, 26; KÖRTING, ebenda **1903**, 324; JAHN, *Glückauf* **1903**, 180; BRAUNS, *Stahl u. Eisen* **1903**, 1191; SCHÖTTLER, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1905**, 809; BONE und WHEELER, *Journ. Gaslight* **1907**, Nr. 2297, 524; **1908**, Nr. 2370, 134; KÖRTING, *Stahl u. Eisen* **1907**, 685; HOFMANN, ebenda **1910**, 993; DOHERTY, *Journ. Gaslight* **1910**, Bd. 111, 657; MEYER, *Journ. f. Gasbel.* **1912**, 73; MARISCHKA, ebenda **1912**, 345; HERMANNS, *Dinglers polytechn. Journ.* **1912**, 481; WINTERMEYER, ebenda **1914**, 195; SCHULZ, *Stahl u. Eisen* **1913**, 1121; HOFFMANN, *Glückauf* **1915**, 965; MARCONNET, Chal. et Ind. **1920**, 132; BUNTE, *Journ. f. Gasbel.* **1920**, 541; GWOSDZ, *Feuerungstechnik* **10**, 269; **13**, 108, 157; LICHTE, *Gas- und Wasserfach* **1921**, 635, 651; GARAND, Chal. et Ind. **1922**, 1187; GWOSDZ, Wärme **1922**, 380; HERMANNS, ebenda **1922**, 389 ff.; MÜLLER, *Chem.-Ztg.* **1922**, 828; WILHELMI, *Stahl u. Eisen* **1923**, 203; BECKER, *Braunkohle* **23**, 109; *Feuerungstechnik* **12**, 203; CLEMENTS, *Rev. Metallurgie* **1924**, 42; GERHARD, *Gas- und Wasserfach* **1925**, 241; MARISCHKA, Ztschr. österr. Ver. Gas- und Wasserfachm. **1927**, 116; NEUMANN, Arch. Eisenhüttenwesen **1927**, 47; RUSS, *Metall u. Erz* **1927**, 205; SCHUSTER, *Gas- und Wasserfach* **1929**, 553.

Betreffend Halbwassergas: BÖCKING, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1887**, 1007; SCHILLING, *Journ. f. Gasbel.* **1889**, 424; MOND, ebenda, **1889**, 1049; TRILLICH, Bayer. Ind. u. Gewerbebl. **1893**, Nr. 9–11; HEBER, Ztschr. f. Gewinn. u. Verwert. d. Braunkohle **1910**, H. 46; TRENKLER, *Stahl u. Eisen* **1913**, 1730.

Betreffend Vergasen von Holz, Torf und Braunkohle: LANGTON, *Journ. Gaslight* **1904**, Nr. 2122; DOUGLAS, ebenda, **1905**, Nr. 2197, 889; NEUMANN, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1906**, Nr. 19; MEYER, *Braunkohle* **1908**, 861; GWOSDZ, ebenda **1909**, 25; FRANK, *Journ. f. Gasbel.* **1912**, 49; MANN und WÜSTEFELD, *Glückauf* **1912**, 830.

Betreffend Sauggas: STAUS, *Journ. f. Gasbel.* **1902**, 517; KÖRTING, ebenda **1905**, 287; LUHR, *Z. Dampfk.* **1909**, 367; KOCH, *Braunkohle* **1911**, 518; SIMMERSBACH, *Stahl u. Eisen* **1912**, 1479.

Betreffend Untersuchung von Gaserzeugern: BUNTE, *Journ. f. Gasbel.* **1878**, 423 ff.; **1879**, 113 ff.; SCHRÖTER, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1891**, 1527; MEYER, *Journ. f. Gasbel.* **1897**, 65; WENDT, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1904**, 1794; V. IHERING, *Journ. f. Gasbel.* **1910**, 445; NEUMANN, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* 55, 892; GASINSTITUT, *Gas- und Wasserfach* **1925**, 121; ARNEMANN und PLENZ, *Gas- und Wasserfach* **1926**, 205; PLENZ, *Feuerungstechnik* **15**, 232; UCHIDA, *Fuel* **1928**, 179.

D. R. P. betreffend Verfahren zum Vergasen von Magerbrennstoffen: TAYLOR 50137; LÖNHOLDT 74753; UNDERFEED STOKER CO. 115 105; BORMANN 125 367; THOMSON 130 025; RICHÉ 148 104; CAPITAINE 158 418, 175 411; GENZ 170 647; BAUKE 175 832, 197 038; UIHLEIN & CO. 217 313; PINTSCH 224 332; HUDLER 240 003; KOPPERS 249 686, 265 697.

Verfahren zum Vergasen bituminöser Brennstoffe: DICKSON 50131; MORSE 51500; ALTHANS 51627; KITSON 53823; MANNESMANN 60551; DEUTZ 104 577; BLEZINGER und WALDTHAUSEN 129 607; TIMM 132 562, 263 673, 263 733, 263 734; SCHLÖR 155 742; FLEISZ 164 438; FLEISCHER 170 050; SCHMIDT und DESGRAZ 173 116; HOERING und WIELANDT 176 231; STAUBER und BUCH

176 233, MALY 196 697; SCHIMMING 208 525; CARO 255 291; ZANELLA 257 532; PINEAU 259 448, BRENNSTOFFVERGASUNG 338 192; MARS 348 814, RUTGERS 358 235; DEUTSCHE ERDOL 401 686; GEIPERT 446 346

Gaserzeuger fur Magerbrennstoff: KLEEMANN 31198; v. STEINACKER 33718, 35025; HEMPEL 34027, 36669; ZAHN 35204, 35262; DAGNER 50300; DAUBER 54995; GRONDAL 57461; KETCHUM 71778; NEUMANN 77529; KNOPP 78848; BELLON-LENCOUCHEZ 105 223 TAYLOR 105 353; HUMFREY 106 764; SCHMATOLLA 110 993, 114 908, 115 824; HUDLER 112 122, REULEAUX 114 536; GOWSON 118 161; FICHET und HEURTEY 124 682, JAHNS 144 826, 147 061; RIEPE 141 066, 146 120; v. NIESZEN 156 901; TURK und MALY 156 310; MULLER 157 258; DEUTZ 157 729, 169 088, 169 378; SINGER 158 870; DELASSUE 159 727; VIARME 159 728; HORN 159 872; PFLUCKE 158 930; PAYENS und NEUMANN 160 818, KORTING 164 571, MALY 165 824, VER. ANTHRAZITWERKE 164 573; HILLE 168 390; SCHMIDT und DESGRAZ 167 565, 168 858; KALT 168 517; DURR und HUDLER 169 377; BOUTILLIER 170 406, GASGENERATOR 164 573, 168 557, 172 644, 176 230; MARCONNET 171 685, CROON 171 637; SAURER 164 358, 173 404; OLBERNHAUER ANTHRAZITWERKE 174 747; HOVINE und BREULLE 173 278; STAPF 175 131; DAVID 180 681; TULLY 216 018; SATTMANN 217 203; DUTTENHOFER 241 585; TREFOIS 243 040; MARISCHKA 243 654; HELLER 256 727; HEINECKE 258 442; LAHAUSSOIS 264 813; MOORE 266 601; COUSIN 273 412, DIDIER 450 076, 451 361.

Gaserzeuger fur bituminosen Brennstoff: PIEPER 39619; HUMPFREYS 45502; LOOMIS 49224; MORSE 51800; BOLZ und LUHNING 58404; STIEMER 68339, 72609; FREYGANG 76123, 105 148, 105 149, HASTINGS 86468; MC CLURG 135 171; SCHLUTER 138 304; MOND 136 884; v. GALOCSI und TERENY 141 705, 165 269; RICHE 142 654; WHIETEFIELD 144 580, 146 376; SCHMATOLLA 147 975; PAMPE 149 411; BOUTILLIER 154 759; RICHARZ 159 782; LUHNE 160 918; STREMME 171 052; BRANDES 175 301; BAUKE 175 832; DAVID 176 232; KORTING 176 645; JABS 206 576; LUTZ 250 576, 255 907; FREUND 169 127; SIMONENKO und HENDUNEN 272 931; BERGMANNS 330 183; BRENNSTOFFVERGASUNG 333 789; 337 853, 343 048, 344 855, 345 817, 355 474, 356 976, 373 928; LINCK 334 716, 377 221; BREITKOPF 334 872; STEINMANN 340 409, 343 815, LENGERSDORFF 340 664; STEWART 347 916; NASS 350 220; CORBINUS 358 237; GASGENERATOR UND BRAUNKOHLENVERWERTUNG 358 311, FLEISSNER und HADWIGER 360 207, 374 505; QUADE 365 161; DICKE 364 541; BRAND 365 161, GOEHTZ 366 469, 369 317, SIEMENS 371 745; KREUZ 375 323; EISENWERK 376 961, 407 718; LORENZ 376 962; HANL 382 309, 406 729; POETTER 390 859; GEIPERT 431 269

Gaserzeuger mit mechanischer Entschlackung: BEMELMANN 76421; KITSON 81763, 108 183; COYNE 115 259; DUFF 140 639; KERPELY 168 874; KOLLER 242 685; DEUTSCHE HUTTENBAU-GES 244 733, 255 341; CLIMIE 260 856; GOEHTZ 263 672; PÄSCHKE 263 706; HINSELMANN 265 539; GUTEHOFFNUNGSHUTTE 267 194; DE FONTAINE 267 896; MATLACK 268 506; LYMN und RAMBUSCH 271 995.

Sauggaserzeuger: PINTSCH 123 826, 154 359; OSWALD 133 577; BAUKE und FUCHS 145 800; GERDES 152 690; PETERS 152 806; KIDERLEN 157 326; ARENSMEYER 162 499; VER. ANTHRAZITWERKE 168 557; SCHEBEN und KRUDEWIG 169 684; SAURER 175 412; BORMANN 173 079; BAUKE 206 699; FLECHSENHAR 266 602; DERRICK 268 381; HOUSTON 321 703; PIERSON 352 340; NIEBAUM und GUTENBERG 382 286; MAHLKUCH 445 334.

Gaserzeugerroste: ZAHN 35204; KURK und MALY 160 115; SCHNEEFUSZ 165 061; POETTER & CO. 165 619; BLEZINGER 167 469; KERPELY 242 017, 258 238; PINTSCH 284 264, 334 717, 338 745; *AEG* und MUNZINGER 324 929; STEINMANN 332 211, 353 781, 358 239; TREFOIS 337 741; KOLLER 340 286, 426 396, 431 892, 435 576; GOEHTZ 341 729, 347 919, 347 991, 350 172, 418 226, 430 637, 432 582; BRAND 350 219, 354 164; GASGENERATOR UND BRAUNKOHLENVERWERTUNG 354 090, BIRKNER 409 766; SAUVAGEOT 413 457; WAHLENFELDT 419 529; ROMANTSCHENKO 419 929; KRUPP 424 452; AGATZ 425 633; FRANCKE 427 287, 435 752, 438 004; RHEINMETALL und LASSE 427 359; MARIK und GEBERT 443 409; *I. G.* und SABEL 444 184; RUPPMANN 450 384.

Gaserzeugerverschlüsse: DALEN 31465; HANSEL 133 862; MANDERLA 181 899; BÖTTGER 246 933; MASCHINEN- UND WERKZEUG-INDUSTRIE 436 011.

Fullvorrichtungen· BILDT 72747, 161 214; NYBLAD 73751; MORANI & CO. 74561; SCHÖNWÄLDER 96778; DEUTZ 98981; BLEZINGER 101 610, KITSON 108 950, 109 777; RHEIN. METALLWARENFABRIK 135 021; LIPPERT 149 687, SCHULTE 158 040; GEORGE 159 889; VER. ANTHRAZITWERKE 163 532; POETTER & CO 168 875; SCHMIDT & DESGRAZ 171 053; CHRISTEN 194 373; QUOILIN 210703; FRAMBS 274 417; LUTZ 330 277; SIEMENS 330 278; MULLER 331 153; *AEG* und MUNZINGER 345 818; STEINMANN 347 918; GOEHTZ 350 444; GASGENERATOR UND BRAUNKOHLENVERWERTUNG 358 238; RIESZ 360 242; KOPPERS 372 074, 428 144; RUPPMANN 414 268; WOOD 415 240; AUTO-GENERATOREN 423 444; LAMBOT 445 119.

Entschlacken: INCHAUSPÉ 146 117; BOUDREAUX & VERDET 152 028; KÖRTING 157 496, 175 834; ZUR LINDEN 162 291; MOUSSIEUX 317 674; ZFIEWSKY 334 762; HELLER und HARTELT 341 352; RIESZ 341 639, 342 293; GAFAG 342 782; BRAND 350 387; STEINMANN 358 240; METALLBANK und MULLER 415 333; JEHNIGEN 418 227; GOEHTZ 423 445; DIDIER 425 634; SIEMENS 435 103.

Dampferzeugung VOIGT & SCHMALHAUSEN 153 201; GULDNER 165 290; CROSSLEY & RIGBY 211 539; BENDER & FRAMBS 241 586; MANNSTAEDT & CO. 271 321; WIEDENFELD 152 631; MARISCHKA 428 145.

Kühlmantel: WERNER 338 370; *AEG* und MUNZINGER 349 685; GERHARD und SCHUMACHER 440 397.

Zuführung des Vergasungsmittels: MULLER 341 728; SINGER 345 819; BENTLEY und APPLEBY 425 632; GAS RESEARCH 426 189, 431 268; GAFAG 431 270; MORAWSKI 435 841; LAMBOT 436 730.

Brennstaubvergasung: BABIN 395 648; KLOTZER 422 663; SZIKLA 437 458; *I. G.* und WINKLER 437 970, 443 445; HILLER 439 011; HINZE 447 558; SCHWIER 450 640; SZIKLA und ROZINEK 452 015.

7. ***Hochofengas*** (Gichtgas, s. auch unter Eisen, Bd. IV, 210, 213). Da der Hochofen nichts weiter als ein mit Koks, Eisenerz und Zuschlag beschickter Gaserzeuger ist, liefert er stets Generatorgas. Der Sauerstoff des eingeblasenen Unterwinds geht zunächst in Kohlendioxyd und dann in Kohlenoxyd über, dieses reduziert das Eisenoxyd nach $Fe_2O_3 + 3\,CO = 2\,Fe + 3\,CO_2$, und das entstandene Kohlendioxyd wird in höheren Schichten wieder zu Kohlenoxyd reduziert, das von neuem reduzierend auf frisches Eisenerz wirkt. Aus der Gicht entweicht schließlich ein Gas, bestehend aus Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Stickstoff, dem auch stets etwas Wasserstoff beigemischt ist. Seine Zusammensetzung richtet sich nach der Betriebsweise des Hochofens, das Gas enthält aber stets mehr Oxyde des Kohlenstoffs als Generatorgas, da außer dem Sauerstoff der Luft noch der des Eisenoxyds in Wirkung tritt. Die beiden theoretisch möglichen Grenzfälle sind:

a) Verbrennung des gesamten C zu CO; *b)* Verbrennung des gesamten C zu CO_2.

Man kann den Kohlenstoffverbrauch zum Erblasen von 100 *kg* Eisen zu 90 *kg* annehmen. Setzt man nun voraus, daß man mit völlig reinen Stoffen arbeitet, so ergibt sich ohne Berücksichtigung des vom Eisen gelösten Kohlenstoffs folgendes:

a) Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd.

$$0{,}893\,Fe_2O_3 + 7{,}5\,C + 2{,}42\,O_2 + 9{,}1\,N_2 = 1{,}786\,Fe + 7{,}5\,CO + 9{,}1\,N_2.$$

Es werden	verbraucht	erzeugt
für 100 *kg* Eisen	257 m^3 Luft	370 m^3 Gas
„ 100 „ Kohlenstoff . . .	286 „ „	411 „ „

Das Gas besteht aus 45,2% CO und 54,8% N_2 und hat einen Heizwert von 1373 *kcal.*

b) Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd.

$$0{,}893\,Fe_2O_3 + 7{,}5\,C + 6{,}16\,O_2 + 23{,}16\,N_2 = 1{,}786\,Fe + 7{,}5\,CO_2 + 23{,}16\,N_2.$$

Es werden	verbraucht	erzeugt
für 100 *kg* Eisen	654 m^3 Luft	683 m^3 Rauchgas
„ 100 „ Kohlenstoff .	727 „ „	759 „ „

Das Gas besitzt keinen Heizwert.

Wie beim Gaserzeuger tritt auch im Hochofen keiner dieser Fälle allein ein; die Verbrennung findet vielmehr stets zu Kohlenoxyd und Kohlendioxyd statt, bzw. treten immer Nebenreaktionen ein, die zur Bildung von Kohlendioxyd führen. Wie bereits bemerkt, bildet sich auch Wassergas aus der Luftfeuchtigkeit; daneben soll nach Le Chatelier (*Rev. Metallurgie* **1910**, 845) ein Teil des Kohlenoxyds sich mit der Feuchtigkeit der Beschickung nach $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ umsetzen, was den manchmal ziemlich hohen Wasserstoffgehalt erklärt.

Lowthian Bell (*Stahl u. Eisen* **1908**, I, 127) fand bei Hochöfen in Cleveland eine Ausbeute von 4,73 m^3 Gas für 1 *kg* Eisen, dessen Zusammensetzung war: CO_2 11,3%; CO 31,0%; H_2 1,7%; N_2 56,0%.

Buck (*Stahl u. Eisen* **1911**, II, 1174) gibt aus einer größeren Zahl von Analysen das Verhältnis von $CO : CO_2$ im Mittel, wie folgt, an:

Bei Erzeugung von:	CO	CO_2		CO	CO_2
Thomaseisen	30,2	7,8	Gießereieisen	28,8	7,4
Stahleisen	26,5	11,6	Ferrosilicium	29,6	4,7
Puddeleisen	29,5	8,0	Ferromangan	31,8	5,8
Hämatiteisen	29,4	10,6			

und Aartovaara (Suomal. Tiedeakat. Toimit. **1910**, A II, 18. *Stahl u. Eisen* **1910**, I, 1105) fand im Gichtgas finnischer Holzkohlenhochöfen:

CO_2	9,4	9,7	10,8	12,5
CO	19,6	18,1	19,7	21,2
H_2	9,5	9,0	9,8	8,9
N_2	61,5	63,2	59,7	57,4

Wenn man den Hochofen stillsetzt und dann wieder anbläst, tritt vorübergehend eine starke Zunahme des Wasserstoffgehaltes auf. Freyn (*Stahl u. Eisen* **1911**, I, 203) ermittelte z. B. vor dem Stillstand: CO_2 11,6%; O_2 0,0%; CO 27,8%; H_2 4,4%; N_2 56,2% und beim Wiederanblasen: CO_2 31,6%; O_2 0,6%; CO 24,8%; H_2 20,0%; N_2 23,0%, eine Zusammensetzung, die für eine starke Wassergasbildung aus der Feuchtigkeit der Beschickung spricht. Strache (Gasbeleuchtung S. 768) gibt als Grenzwerte an:

CO_2 5–16%, CO 20–32%, H 0,1–6%, CH_4 0,1–3%, Heizwert 850–1100 *kcal.*

Der Gasdruck an der Gicht beträgt 90–150 *mm WS*, die Temperatur 200–250° (s. auch Metz, Studien über die im Hochofen zwischen den Eisenerzen und Gasen obwaltenden Verhältnisse. *Stahl u. Eisen* **1913**, I, 93 ff.).

Des oft hohen Kohlendioxydgehaltes wegen hat man verschiedentlich vorgeschlagen, das Gichtgas durch Überleiten über glühenden Koks anzureichern. Hierbei würde das auf S. 795 besprochene Verfahren zur chemischen Regeneration von Abgasen in Frage kommen (s. d.). Unter gewöhnlichen Umständen werden jedoch die Kosten zu hoch und die Vorteile zu gering sein. Für besondere Zwecke, die ein reicheres Gas erfordern, kann das Verfahren jedoch angebracht sein; denn da das rohe Gichtgas 10% und mehr Wasserdampf enthält, würde sich auch Wassergas bilden, so daß man ein gutes Halbwassergas erhalten würde.

Weit wichtiger als diese Anreicherung und unentbehrlich für die wirtschaftliche Ausnutzung des Gichtgases ist seine Reinigung, die bereits in Bd. **IV**, 242, besprochen ist.

Literatur betreffend Reinigung des Gases: LENT, *Stahl und Eisen* **1923**, 1467; JORDAN, *Rev de Métallurgie* **1926**, 687, DURRER, *Stahl und Eisen* **1927**, 1933; BOSZNER, Ztschr osterr Ver Gas- und Wasserfachm **1928**, 139, LEVÊQUE, Bull Soc Encour. Ind. Nationale **127**, 529.

D. R. P betreffend Filter LUX 40397; THWAITE und GARDNER 111 290, APEL 166 613, 166 614; DEUTSCHE SAUGGAS-LOKOMOBILWERKE 172 042, 175 580, LIEBRECHT 265 584; DANHARDT 265 579, 348 199, 348 200, 348 204, 348 376; LUFTFILTERBAU 325 782, AEG 328 826, FERNHOLZ 330 356; TELLUS 330 450, 381 500; MOLLER 339 397, 342 793, SCHARFE 339 626, BESTA 339 692; VULKAN 342 402; DEUTSCHE MASCHINENFABRIK 348 201, 348 202, 348 203, 349 665, 365 679; PETRY und HECKING 373 367, FORNER 375 081; RAFFLOER 389 548; GOEBEL 391 997, 391 998

Betreffend Staubabscheider mit Prallflachen ZSCHOCKE 175 581; GUTEHOFFNUNGSHUTTE 219 542; HEINEN 221 856; KORTING 231 2 5, BUCKAU 234 509; ULRICI 267 784, 324 660; MOLLINGER 324 443, GALLI 326 484, FROHLICH 328 827; KLINGENBERG 332 164, ZARNIKO 334 836, GROVE 338 087, LUFTFILTERBAU 345 809, 354 067; KROWATSCHEK 358 014, 358 015; PADELT 412 830, 413 397

Betreffend Einspritzkuhler (Wascher) WAGENER 128 359, WINAND 143 617; WIEDENFELD 154 675, BIAN 155 245, 176 452; METZ & CIE 176 452; KORTING 179 626, SOCHLIN 179 685; ELSENHANS 180 863; EMMERICH 182 942, SCHEIBE 184 038, 197 021; DANNEBERG & QUANDT 184 600, 188 187; ZSCHOCKE 189 329; SCHALENBERG 192 154, PETER 194 445; BARTL 206 297, DETERS 217 475; FRITZ 218 734, DAHLHAUS 247 047, FOWLER & MEDLEY 265 637, HOFMANN 267 866; STILL 329 118, SPRÄTZ 343 587; GASAPPARATEN MAATSCHAPPIJ 347 365, BLEZINGER 353 382.

Betreffend Schleudervorrichtungen PEASE 143 857; WINDHAUSEN 154 541; BOUVIER 159 296; SCHWARZ & CO 174 176, 187 366, 195 742, 201 229, BARTHELMESZ 187 729; TESCH 196 919, 200 653. 212 243, GUTEHOFFNUNGSHUTTE 200 819, 216 212; HARTMANN 202 401; MARSCHNER 203 746; WITTER 212 794; BAYER 248 242, 257 486, THEISEN 249 240, 249 763, 250 297, 250 298, 259 573, 265 639, 266 972, 291 860, 350 985, 358 016, 358 122. 359 263, 360 811, 389 233; TRAPPMANN 327 047, 327 690, WUSSOW und SCHURHOLZ 329 779; BOURDON 340 635; VULKAN 341 321, WURMBACH 346 873, 358 017; BAUER 350 298; PLANTENBURG 394 040, 402 939, 403 377; KOHLENVEREDLUNG 403 860; RENAULT 414 753; s ferner ELEKTROFILTER, Bd **IV**, 38.

Die ***Untersuchung*** des Kraftgases geschieht durch Bestimmung des *spez. Gew*, des Heizwertes (Bd **II**, 650) und durch Gasanalyse; im Hochofengas wird uberdies der Staub bestimmt. Zu letzterem Zweck bedient man sich am besten des Verfahrens von MARTIUS (*Stahl und Eisen* **1903**, 735). Zwischen dem Rande eines trichterförmigen Metallgefaßes und einem Metalldeckel wird eine Scheibe Filtrierpapier eingeschraubt und eine gemessene Gasmenge von unten nach oben durchgesaugt Das Filter wird verascht und gewogen (s auch JOHANNSEN *Stahl und Eisen* **1912**, I, 16, und *Stahl und Eisen* **1912**, I, 283 und 706; JENKERER, *Stahl und Eisen* **1921**, 181).

Die Erzeugung von Urteer beim Kraftgasbetrieb.

Unter Urteer, Tieftemperaturteer, Primärteer oder T-Teer versteht man das ölige Erzeugnis, das durch Destillation von Steinkohle bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, nämlich bei 450—600° gewonnen wird. Er unterscheidet sich von gewöhnlichem, oberhalb 600° erzeugtem Steinkohlenteer dadurch, daß er an wesentlichen Bestandteilen Paraffine, Olefine, Naphthene und Phenole neben geringen Mengen hochmolekularer, aromatischer Verbindungen enthält, während der gewöhnliche Teer frei von aliphatischen Verbindungen ist und überwiegend aus aromatischen besteht, von denen vornehmlich das Benzol und Naphthalin kennzeichnend sind. Der Urteer ist das primäre Destillat der Steinkohle, aus dem sich wahrscheinlich der gewöhnliche Steinkohlenteer durch Überhitzung bildet.

Die Erkenntnis der Tatsache, daß durch trockene Destillation der Steinkohle bei niedriger Temperatur vorwiegend aliphatische Verbindungen entstehen, ist keine Errungenschaft der Neuzeit. Schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts stellten WILLIAMS (*Journ. chem Soc. London* **15**, 130

[1857]; *A.* **102,** 126 [1852]; *A.* **108,** 384 [1858]) und SCHORLEMMER (*A.* **125,** 103 [1863]; **127,** 313 [1863]; **136,** 257 [1865]; **139,** 244 [1866]) derartige Teere her und wiesen in ihnen Paraffinkohlenwasserstoffe nach. Auch WRIGHT (*Journ. Soc. chem. Ind.* 1885, 642; *Journ. f. Gasbel.* 1888, 507), BROCHET (*Compt. rend. Acad. Sciences* 1892, 601) und ST. CLAIRE-DEVILLE (*Journ. f. Gasbel.* 1889, 693) bearbeiteten diesen Gegenstand, jedoch ohne daß man ihm Wichtigkeit beigemessen hätte. Die erste wichtige Arbeit darüber lieferte BÖRNSTEIN (*Journ. f. Gasbel.* **1906,** 627), der eine Reihe verschiedenster Kohlen, von der Gasflammkohle bis zur Eßkohle, der Tieftemperaturverkokung unterwarf. Ähnliche Versuche machten auch BAUER (Diss. Rostock 1908) und PETERS (*Journ. f. Gasbel.* **1908** 1114). Die späteren Arbeiten wurden von BURGESS und WHEELER (*Journ. chem. Soc. London* **1910,** 1917; **1911,** 649; **1913,** 1704; **1914,** 131, 2562), A. PICTET und L. RAMSEYER (*B.* **1911,** 2486; **1913,** 3342; **1915,** 927), BEILBY (*Journ. Gaslight* **1913,** 1001) und PARR und OLIN (*Journ. Soc. chem. Ind.* **1616,** 32) durchgeführt. Erst nach Grundung des KAISER-WILHELM-INSTITUTES FÜR KOHLENFORSCHUNG wandte man sich von neuem in Deutschland diesen Untersuchungen zu, und vornehmlich unter dem Druck des im Krieg entstandenen Mangels an Schmierölen wurden in dieser Anstalt mehrere wichtige Arbeiten ausgeführt, deren Ergebnisse in den „Gesammelten Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle" niedergelegt worden sind. Vorher jedoch waren bereits im Werksbetrieb von HECKER & ROSER auf der Gewerkschaft DEUTSCHER KAISER sowie von EHRHARDT & SEHMER, Saarbrücken, die technischen Vorarbeiten gemacht und Fachkreisen mitgeteilt worden.

Während man in Deutschland die Gewinnung von Steinkohlenteer, soweit sie überhaupt betrieben wird, mit der Kraftgaserzeugung zu kuppeln pflegt, ist man in England und Amerika andere Wege gegangen, welche den Urteer gleichzeitig mit dem Halbkoks (Coalite) liefern. Früher legte man den Hauptwert auf die Gewinnung dieser rauchlosen festen Brennstoffe, heute richtet man das Augenmerk mehr auf den Urteer. Bezüglich der einschlägigen Verfahren vgl. z. B. SCHAPIRA, *Feuerungstechnik* **16,** 85 und besonders den Beitrag Steinkohle.

In Deutschland hat die Entwicklung der T-Verkokung im Laboratorium einen anderen Weg eingeschlagen. Zwar bediente man sich zu den Versuchsarbeiten (s. FISCHER und GLUUD, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, 1917 und 1918) auch des Retortenofens, arbeitete aber mit einer liegenden, nur wenig gefüllten Drehretorte, so daß die Kohle in dünnen, stets wechselnden Schichten entgast wurde. Obgleich die damit erzielten Ergebnisse gut waren, übertrug man die Vorrichtung nicht auf die Praxis, sondern führte den Großbetrieb in Gaserzeugern aus. Diese Schachtöfen bieten sehr günstige Gelegenheit zur Urteergewinnung, da die Kohle oben kalt eingespeist wird und sich im Absinken allmählich bis auf ihre Verbrennungstemperatur erwärmt. Diejenige Zone, in der die Kohle 450° erreicht hat, ist nun die Stelle der Urteerentstehung. Daß der gewöhnliche Generatorteer nichts weniger als ein Urteer ist, liegt an der unvermeidlichen Überhitzung der Teerdämpfe durch das von unten aufsteigende, bis 1000° heiße Generatorgas. Will man den Urteer gewinnen, so muß man ihn aus der genannten Zone abziehen und dabei seine Überhitzung durch das Generatorgas verhüten. Um dies zu erreichen, kann man entweder den größten Teil des Generatorgases (Klargas) unterhalb der Schwelzone, den Rest nebst den Schwelprodukten oberhalb ihrer abziehen, oder man nimmt die T-Verkokung in besonderen Retorten außerhalb des Generators bzw. in Einbauten innerhalb desselben vor. Die zur Verschwelung nötige Wärme wird aber in allen Fällen dem heißen Generatorgase auf dem Wege der Außen- und Innenheizung entnommen. Ein kennzeichnendes Beispiel eines Schwelgenerators gibt Abb. 298, die das schematische Bild eines AVG-Generators darstellt. Dem Vergasungsschacht ist ein Schwelschacht aufgesetzt, in dem die Kohle durch die Klargase abgeschwelt wird.

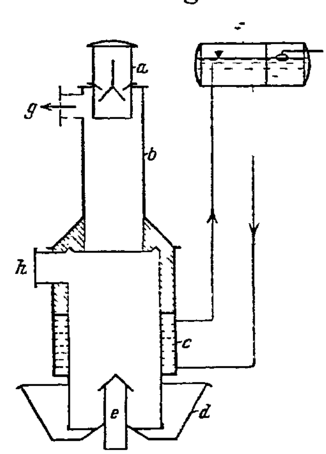


Abb. 298. AVG-Generator der ALLGEMEINEN VERGASUNGS-GES., Berlin.
a Füllaufsatz; *b* Schwelschacht; *c* Generatorunterteil mit Wassermantel; *d* Aschenschüssel; *e* Lufteintritt; *f* Wasserreservoir mit Schwimmer für *c*; *g* alleiniger Gasabgang bei Brikettbetrieb; *h* Gasabgang bei Koksbetrieb.

Außer dieser grundlegenden Konstruktion finden wir Bauarten, bei denen die Kohle in besonderen Einbauten (Retorten) abgeschwelt wird, wie beispielsweise in dem Generator der Abb. 299.

An die Stelle mehrerer nach unten offener Schwelrohre tritt hier eine durch eine Bodenplatte verschlossene Ringretorte; diese besteht aus dem drehbaren Teil h und dem feststehenden Teil g k Der feststehende Teil ist durch eine Platte k abgeschlossen, die wie ein Rad durch 8 Speichen in 8 offene Sektoren geteilt wird, durch welche beim Drehen von h das Mitdrehen des Kohleninhalts des Ringrohrs verhindert wird. Der drehbare Teil h trägt als unteren Abschluß einen Teller m mit einer einzigen Durchlaßöffnung, die mit einer der 8 Sektorenöffnungen der Platte k in der Größe übereinstimmt. Jedesmal, wenn m im Laufe der Umdrehungen mit einer dieser 8 Öffnungen zur Deckung kommt, fällt Kohle aus dem Ringrohr in den Schacht und verteilt sich mit Hilfe von Kohlenrutschen über dessen ganzen Querschnitt Damit hierbei nur eine ganz bestimmte Menge Kohle durchfällt, tritt gleichzeitig mit der Durchlaßöffnung, die sich unter den geöffneten Sektor schiebt, eine Deckplatte i von oben darüber und begrenzt die durchgelassene Kohlenmenge durch Absperren nach oben Ein Planierarm sorgt für gleichmäßige Lagerung der Kohle in der Ringretorte. Die Bodenplatte k ist etwa $^1/_2$ m von der Kohlenzone im Generator entfernt Bei dieser Anordnung gelingt es, die Verteilung des Schwelgutes im Schwelraum sowie die Schwelzeiten vollkommen zu beherrschen und unter anderem von der Höhe der Kohlenschicht im Gaserzeuger unabhängig zu machen.

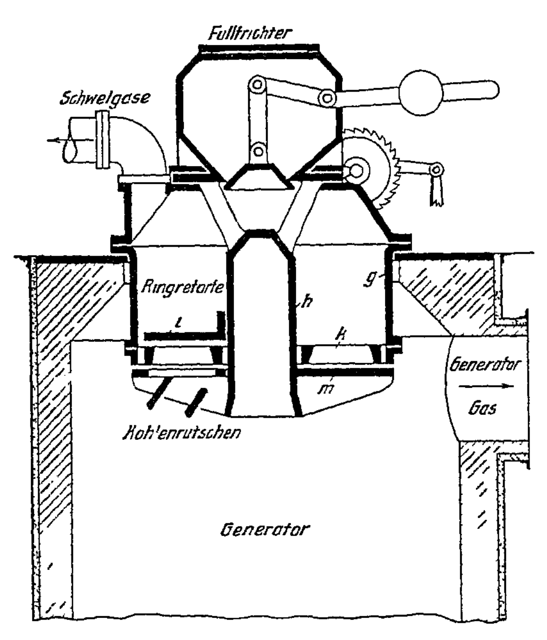


Abb 299. Generator mit eingebauter Ringretorte zur Gewinnung von T-Teer der A.-G. F. BRENNSTOFFVERGASUNG, Berlin

Bei Steinkohle genügt zur Abschwelung der dem Generator zugeführten Kohle die Wärme von etwa $^1/_3$ des gesamten Gases. Es wird also das Schwelgas nicht unnütz verdünnt. Die anderen $^2/_3$ gehen als Heizgase direkt vom Generator in die Gasleitungen und sind teerfrei. Das Schwelgas wird dann, wie oben geschildert, entteert, mit den heißen Generatorgasen vereinigt und der Verbrennungsstelle zugeführt. Es geht also nur wenig fühlbare Wärme verloren.

Die Ausbeute an Urteer richtet sich unter sonst gleichen Verhältnissen nach der Kohlenart derart, daß Gas- und Gasflammkohle die größte Menge, nämlich 8–12% (gegen 5–6% gewöhnlichen Teers) liefern. Fett- und Magerkohlen geben geringere Ausbeuten, so daß sie für die T-Verkokung weniger in Betracht kommen. Der Teer ist tiefdunkelbraun, in dünner Schicht goldrot, mit Paraffinschuppen durchsetzt. Sein *spez. Gew.* beträgt 0,95–1,06, die Verbrennungswärme etwa 9400, der Heizwert etwa 8900 *kcal*, die Elementarzusammensetzung z. B. 83,06% *C* und 9,13% *H*. Bei der Destillation des im Laboratorium hergestellten Teers erhält man nach FISCHER und GLUUD:

in überhitztem Wasserdampf		
Benzine *Kp* bis 150° . .	rund	10%
Phenolhaltige Treiböle . .	„	30%
„ Schmieröle . . .	„	35%
Paraffin	„	1-2%
Harz	„	23%

direkt	
Benzine und Zündöle *Kp* bis 225°	28%
Motoröl *Kp* bis 300° . .	24%
Viscose, phenolhaltige Öle 300–325° einschließlich Paraffin . .	24%
Pech	. . 24%

Die Destillate werden in der durch ihre Bezeichnung angedeuteten Weise verwendet, also als Benzin, Treib- und Schmieröl; doch benutzt man auch den rohen Teer selbst als Schmiermittel. Das Harz soll Verwendung zu Lacken finden, die Phenole, von denen der Teer 50% enthalten soll, zur Herstellung von Kunstharzen; jedoch sind dies nur Vorschläge. Die ursprünglichen Hoffnungen, die man hinsichtlich der Versorgung mit einheimischen flüssigen Brennstoffen an die Urteervergasung im Generator geknüpft hat, wurden fast völlig zerstört. Die Notwendigkeit von verhältnismäßig verwickelten Reinigungsanlagen und die Verringerung des Gasheizwertes durch die Entfernung des heizkräftigen Teers ließen auf den ursprünglichen Kraftgasbetrieb zurückkommen.

Literatur: GLUUD, Die Tieftemperaturverkokung der Steinkohle. Halle 1919. – H GROSSMANN, Über die Gewinnung und Eigenschaften von Tieftemperaturteer und Teerfettöl. *Verh. Ver. Bef. Gew.* **1919**, 44. Sitzung vom 7. April 1919. – THAU, Die Schwelung von Braun- und Steinkohle. Halle a. d. Saale 1927.

D. R. P.: ZECHMEISTER 135 305; PARKER 195 316; HECKERT 282 355; ERHARDT & SEHMER 301 983; INDUSTRIE-OFENBAU 327 095; BERGMANN 330 728; PINTSCH 341 638; PESTALOZZI 356 428; BRENNSTOFFVERGASUNG 364 349; HANL 406 729, 409 038; WEGENER MASCHINENBAU UND MENZEL 427 038; ZEIDLER 428 143; MENZEL 435 614; FRANCKE 439 875 – *E. P.*: BOWING 580 (1905); PARKER 14365; 17347 (1906); WHITE 28692 (1907); DIXON 10804 (1907); RICHARDS, BUNKS & PRINGLE 25019 (1909); BURSTALL 18148 (1910); DEL MONTE, ALDAMA 18659 (1911); ROLLASON 19697 (1913); LEWES 1988 (1913); HILLS & THOM 3284 (1913); MOHLLER und WOLTERECK 3375 (1913); BLYTHE 19750 (1914); HILLS & THOM 18576 (1914); OILAND CARBON PRODUCTS LTD. 15368 (1914); DUCKHAM 13934 (1914). *A. P.*: PARKER 865 724. – *F. P.*: PARKER 380 017.

Wilhelm Bertelsmann und *Fritz Schuster.*

Kreide s. Bd. **III**, 38.

Kreosot nennt man sowohl das bei 200–220° siedende Gemisch von Phenolen des Buchenholzteers als auch die sauren Bestandteile des Braunkohlenteers. Letztere sind Bd. **II**, 609, 616, abgehandelt, während hier nur Buchenholzteerkreosot besprochen wird. Es ist eine schwach gelbliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die sich am Licht nicht bräunt, durchdringend rauchartig riecht und brennend schmeckt, mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol, trübe löslich in etwa 120–150 Tl. Wasser von 15°, klar löslich in etwa 120 Tl. Wasser bei Siedetemperatur. *D* 1,030–1,090. Gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die mit einem Überschuß des Reagens schmutziggrün wird (Guajacolreaktion). Die wichtigsten Bestandteile sind Guajacol, Kreosol und p-Kresol, über weitere Bestandteile s. Bd. **VI**, 176. Kreosot hat stark gärungs- und fäulniswidrige Eigenschaften. Es koaguliert Eiweiß und wirkt reizend auf Haut und Schleimhäute.

Zur Darstellung wird Buchenholzteer, der etwa 5% Kreosot enthält, destilliert und die Fraktion, welche spezifisch schwerer als Wasser ist (Schweröl), mit Natronlauge behandelt. Letztere nimmt die Phenole und Säuren auf. Sie werden aus der geklärten Lösung mit Schwefelsäure ausgefällt. Lösen in Lauge und Ausfällen wird so oft wiederholt, bis die Öle von der Lauge völlig blank aufgenommen werden. Schließlich werden Säuren und Carbolsäure durch Schütteln mit einer sehr verdünnten Lauge herausgelöst und das Öl sorgfältigst fraktioniert. Fraktion 200–220° bildet das Handelsprodukt. Das deutsche Arzneibuch schreibt den *Kp* 205–220° vor.

BUBE gewinnt die Kreosote aus dem Teer durch Behandeln mit wässerigem Alkohol, der mehr Wasser als Alkohol enthält, bei etwa 50° (*E.P.* 257 151).

Kreosot dient äußerlich als antiseptisches und schmerzstillendes Mittel in der Zahnheilkunde, innerlich zur Behandlung von Tuberkulose. Hauptverwendung findet es zur Darstellung von Heilmitteln gegen Tuberkulose, bei denen die Ätzwirkung des Kreosots ausgelöscht ist. Alle diese Präparate sind natürlich gleich der Muttersubstanz Gemische. Am wichtigsten ist Kreosotcarbonat (Creosotal, Bd. **III**, 460). Ferner sind die Ester des Kreosots mit Milchsäure (im Beatin der DEUTSCHEN BEATIN-FABRIK L. HEINEN, Berlin, enthalten) und Valeriansäure (Eosot, Bd. **IV**, 437) im Handel.

Technische Verwendung findet Kreosot ferner für die Holzkonservierung (Bd. **VI**, 163; WORONOW, Journ. russ. Chem. Ind. **5**, 1227 [1928]), in großen Mengen zur Erzflotation (Bd. **I**, 798; MINERALS SEPARATION LTD., *F.P.* 633 679). Die Entfernung des Lignins aus der Jutefaser kann, bei geringem Celluloseverlust, durch siedendes Kreosot erfolgen (CHOWDYRY, DAS, Journ Indian Chem. Soc. **5**, 231 [1928]).

H. Schönfeld (*G. Cohn*).

Kresival (*I. G.*), Kresolsulfosaures Calcium. Nach *D. R. P.* 475 270 durch Sulfurierung von Kresol und Überführung der gebildeten Kresolsulfosäure in das Calciumsalz. Anwendung als Expektorans bei Erkrankungen der Respirationsorgane. Hellbraune, aromatisierte, sirupöse 6%ige Lösung.

Dohrn.

Kresole sind in reinem Zustande farblose Flüssigkeiten von intensivem, anhaftendem Geruch. o-Kresol (I) schmilzt bei 30—31°; *Kp* 191°; $D^{23,2}$ 1,043; löst sich zu 2,5 *Vol.-%* in Wasser. m-Kresol (II) schmilzt bei 4°; *Kp* 203°; $D^{13,6}$ 1,035; löst sich zu 0,53 *Vol.-%* in Wasser. p-Kresol (III) schmilzt bei 36,5°; *Kp* 202°; $D^{17,7}$ 1,034; löst sich zu 1,8 *Vol.-%* in Wasser und gibt, wie m-Kresol, mit Eisenchlorid eine blaue Farbreaktion. Das Gemisch der 3 Kresole ist im Steinkohlenteer enthalten (0,3—1,2% des Teers), im Braunkohlengeneratorteer, im Urteer von Gasflammkohle (50% des Teers), aus dem es nach dem *D. R. P.* 446 783 der GELSENKIRCHENER BERGWERKS A. G. und F. SCHÜTZ gewonnen werden kann. Der schwedische Nadelholzteer enthält nur p- und m-Kresol (KLASON, *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 1231 [1927]). Kresol aus Braunkohlenteer besteht aus 2% Phenol, 40% Kresolen (70% m- und 20—30% p-Kresol) und Kreosol (E. v. BOYEN, *Ztschr. angew. Chem.* **5**, 675 [1892]), schottisches Schieferöl aus 5—6% Phenol, 12—15% o-, 30—35% m-Kresol und 30—35% Xylenolen (T. GRAY, *Journ. Soc. chem. Ind.* **21**, 845 [1902]). Hochsiedende Petroleum-Crackdestillate enthalten neben wenig Phenol größere Kresolmengen (STROY, SNOW, *Ind. engin. Chem.* **20**, 359 [1928]).

I: OH, CH_3 (o) II: OH, CH_3 (m) III: OH, CH_3 (p)

Darstellung. Bei der Verarbeitung des Nachlaufes des Leichtöls und des Mittelöls des Steinkohlenteers (s. d.) wird Carbolöl (*Kp* 163—195°) gewonnen, aus dem mittels Natronlauge die rohe Carbolsäure herausgelöst und durch Kohlensäure wieder ausgefällt wird. Durch wiederholte fraktionierte Destillation wird sie in Phenol, Kresole und Xylenole u. s. w. zerlegt. Das so erhaltene Teerkresol (Kresylsäure) ist ein Gemisch der 3 Isomeren, deren Mengenverhältnis naturgemäß gewissen Schwankungen unterliegt.

Es enthält nach K. E. SCHULZE (*B.* **20**, 410 [1887]) etwa 35% o-, 40% m- und 25% p-Kresol, nach F. RASCHIG (*Ztschr. angew. Chem.* **13**, 759 [1900]) 40% o-, 35% m- und 25% p-Kresol, nach BRUCKNER (*Ztschr. angew. Chem.* **41**, 1043, 1062 [1928]) 35% o-, 37% m- und 28% p-Kresol. Der *Kp* ist 185—206°; *D* 1,044; bei —18° noch flüssig; Löslichkeit in Wasser 2,55 *Vol.-%*. Weitere Eigenschaften s. H. NÖRDLINGER, *Ztschr. angew. Chem.* **7**, 166 [1894].

Aus dem Handelskresol wird durch vorsichtige und oft wiederholte Fraktionierung in Kolonnenapparaten, noch zweckmäßiger im Vakuum unter Verwendung einer Kolonne, die mit RASCHIG-Ringen gefüllt ist, annähernd reines o-Kresol herausdestilliert (F. RASCHIG, *Ztschr. angew. Chem.* **13**, 759 [1900]; **25**, 1943 [1912]). Es hinterbleibt ein Gemisch von etwa 60% m- und 40% p-Kresol. Zur Trennung beider kann man sich der Kalksalze bedienen. Das der m-Verbindung wird durch mäßig überhitzten Wasserdampf zerlegt, während das der p-Verbindung unzersetzt bleibt (CH. F. LADENBURG G. M. B. H., *D. R. P.* 152 652; H. TERRISSE und E DESSOULAVY, *D. R. P.* 267 210). Doch wird jetzt wohl ganz allgemein das verschiedene Verhalten der Kresolsulfosäuren zur Trennung der Isomeren benutzt. Erhitzt man nämlich das Gemisch von m- und p-Kresol mit der 4fachen Menge *konz.* Schwefelsäure auf 100° oder behandelt es mit der 3fachen Menge rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) ohne äußere Wärmezufuhr, so tritt Sulfurierung ein. Man verdünnt mit so viel Wasser, daß der Siedepunkt der Lösung beim Einleiten überhitzten Dampfes bei 116—120° (H. BRÜCKNER, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 1046 [1928]) liegt. Dann spaltet sich die Sulfosäure des m-Kresols, das überdestilliert. p-Kresolsulfosäure bleibt unzersetzt zurück und wird durch überhitzten Dampf bei erhöhter Temperatur (140°) zerlegt (F. RASCHIG, *D. R. P.* 114 975). Man kann auch derart verfahren, daß man aus dem Sulfurierungsgemisch die p-Kresolsulfosäure auskrystallisieren läßt oder aussalzt (*D. R. P.* 112 545) und die Sulfosäuren, wie oben angeführt, zersetzt. Sulfuriert man mit ungenügender Menge Schwefelsäure, so wird nur

m-Kresol angegriffen, während p-Kresol unverändert bleibt und dem Reaktionsgemisch mit Benzol entzogen werden kann (F. HOFFMANN-LA ROCHE, *D. R. P.* 245 892). Auch durch Einwirkung 80—90%iger Schwefelsäure wird vorwiegend m-Kresol sulfuriert (SCHÜLKE & MAYR, *D. R. P.* 268 780). Das so gewonnene m-Kresol ist aber nur etwa 90%ig und enthält noch etwa 10% p-Verbindung. Es kann durch nochmalige Behandlung mit einer unzureichenden Menge Schwefelsäure (F. HOFFMANN-LA ROCHE und ELGER, *D. R. P.* 247 272) oder durch Ausfrierenlassen (ELGER, *A. P.* 1 015 616 [1912]) weiter gereinigt werden (s. auch H. TERRISSE, *D. R. P.* 281 054).

o- und p-Kresol können in reiner Form auch aus den entsprechenden Toluidinen durch Verkochen der Diazolösungen (Ausbeute etwa 70—75%), ferner durch Alkalischmelze aus o- bzw. p-Toluolsulfosäure erhalten werden, m-Kresol auch aus gewissen Naphthalin- (Naphthylamin-, Naphthol-) Sulfosäuren durch Erhitzen mit Natronlauge unter Druck auf etwa 280° (*Kalle, D. R. P.* 81 484), wobei als Zwischenprodukt m-Oxytoluylsäure auftritt.

Handelsprodukte. Außer den reinen Kresolen sind im Handel:

1. Rohe Handelscarbolsäure, 25—30%ig, 45—50%ig u. s. w. Teerölfraktionen mit entsprechendem Gehalt an Kresolen, Homologen u. s w.

2. 100%ige flüssige rohe Carbolsäure. Rohes, fast schwarzes Gemisch. *Kp* 185° bis über 210°. In Natronlauge klar oder trüb löslich. Besteht hauptsächlich aus den 3 isomeren Kresolen, enthält aber auch noch beträchtliche Mengen Phenol, Xylenole u. s. w.

3. 100%ige flüssige Carbolsäure hell (*D. A. B.*). Gelblich bis bräunlich, innerhalb engerer Grenzen siedend, in Natronlauge klar oder trüb löslich.

4. Reinkresol, wasserhell, *Kp* 185—205°, im wesentlichen aus den 3 Isomeren bestehend = Trikresol (*Schering*).

5. m-Kresol technisch, in 2 Qualitäten. Die erste vom *Kp* 199—204°, enthält 58—60% m-, etwa 40% p-Kresol, nur Spuren der o-Verbindung, die zweite *Kp* 202—204°, frei von o-Kresol, enthält etwa 88—90% m- und 10% p-Verbindung.

Untersuchung. Die Prüfung der rohen Carbolsäure beschränkt sich meist auf ihren Gehalt an alkalilöslichen Phenolen. Man schüttelt eine Probe mit Natronlauge und extrahiert das Ungelöste mit Petroläther oder destilliert es mit Wasserdampf über. Die Lösung kann nach dem Ansäuern gleichfalls mit Dampf behandelt werden, um die Phenole überzutreiben und direkt zu bestimmen.

Der Wert der Kresolgemische des Handels richtet sich fast ausschließlich nach ihrem Gehalt an m-Verbindung. Man bestimmt sie nach F. RASCHIG (*Ztschr. angew. Chem.* **13**, 759 [1900]) durch Überführung in Trinitro-m-kresol, eine Reaktion, die quantitativ verläuft, während o- und p-Kresol bei der Nitrierung zu Oxalsäure verbrannt werden. Aus 1 Tl. m-Kresol erhält man 1,74 Tl. Trinitroverbindung (vgl. RASCHIG und G. FORSTMANN, *Ztschr. angew. Chem.* **14**, 157 [1901]; s. auch *Chem. Ztrlbl.* **1908**, I, 118, 405, 546, 973, 1214). Phenol und o-Kresol werden zweckmäßig erst durch sorgfältige Fraktionierung aus einem Handelskresol abgeschieden, bevor man zur Nitrierung schreitet. Nach F. FISCHER und Mitarbeitern (Ges. Abh. z. K. d. Kohle 2, 236 [1918]) sowie H. BRÜCKNER (*Ztschr. angew. Chem.* **41**, 1044 [1928]) lassen sich die aus Kresolen und Chloressigsäure enstehenden Kresoxylessigsäuren zur Bestimmung des Gehaltes an den isomeren Kresolen verwenden.

Anwendung. Rohes Teeröl, das mindestens 3% rohe Carbolsäure enthält, dient zum Imprägnieren von Hölzern (s. Bd. **VI**, 163) sowie zur Flotation. Kresole und daraus dargestellte Präparate, sowie Chlor-m-kresol werden ferner in ausgedehntestem Maße als Desinfektionsmittel benutzt (s. Bd. **III**, 583, 587). Kresolsulfosaures Calcium ist als Kresival (Bd. **VI**, 809) im Handel. Kondensationsprodukte aus Kresol und Inden sollen als Desinfektionsmittel und für Lacke Verwendung finden (*I. G., F. P.* 636 606). Antinonnin (*I. G.*), Dinitro-o-kresolkalium, gemischt mit Seife und Glycerin, dient zur Vernichtung von Nonnenraupen, Blattläusen u. s. w.

Farbstoffe aus Kresolen haben nur geringe Bedeutung erlangt. Das Ammonium- und Kaliumsalz des Dinitro-o-kresols waren früher als Viktoriaorange im Handel. p-Nitro-o-chlor-o-kresol (F. RASCHIG, *D. R. P.* 160 304) ist ein Ausgangsmaterial für Schwefelfarbstoffe. Azofarben aus Kresolen s. *BASF, D. R. P.* 144 759, 151 279. In der Riechstoffindustrie (s. Riechstoffe) wird p-Kresolmethyläther (*Kp* 175,5°; D^0 0,9863) bei der Herstellung künstlichen Ylangöls verwendet (SCHIMMEL & Co., *D. R. P.* 142 859). m-Kresol ist Ausgangsmaterial für Ambrette-Moschus (BAUR, *B.* **27**, 1617 [1894]). o- bzw. p-Kresol dienen zur Gewinnung von Salicylaldehyd bzw. p-Oxybenzaldehyd (Bd. **II**, 214). o-Kresolphosphat (*Agfa, D. R. P.* 246 871) ist Ausgangsmaterial für Cumarin (F. RASCHIG, *D. R. P.* 223 684). Die Phosphorsäureester der Kresole (Herstellung s. unter Triphenylphosphat) werden als Weichmachungsmittel für Nitrocellulose und Celluloid benutzt. Große Mengen von Kresol werden zur Herstellung von dunklem bzw. gefülltem Bakelit

(Bd. **II**, 58) und anderen Kunstharzen (s. d.) verbraucht. Das aus reinem o-Kresol und Formaldehyd gewonnene nicht härtbare Harz (*Bayer, D. R. P.* 201 261) ist geruchlos und dient als Schellackersatz (Metakolin). Kresole dienen ferner zur Gewinnung von künstlichen Gerbstoffen (s. d. Bd. **V**, 686 ff.) und zur Herstellung der Katanole (Bd. **VI**, 491). Kresole werden benutzt zur Wiedergewinnung von Lösungsmitteln (s. d.) aus Luft und Gasen nach den BREGEAT-Waschverfahren. Sie dienen zur Erzflotation (Bd. **I**, 798) und zur Gewinnung von Methylcyclohexanol (Bd. **III**, 513). Trinitro-m-kresol (Cresylit, Bd. **IV**, 769) ist ein Sprengstoff. Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Natriumsalze der Kresole entstehen die Kresotinsäuren (s. u.). Durch geeignete Oxydationsverfahren (Kupferoxyd und Natriumhydroxyd) kann man die Kresole in o-, m- und p-Oxybenzoesäure überführen (Bd. **II**, 242).

Leitet man Kresol über einen *Fe-C*-Katalysator bei 430°, so wird Toluol in einer Ausbeute von 87% d. Th. erhalten (G. STADNIKOFF, N. GAWRILOFF, A. WINOGRADOFF, *B.* 58, 2428, *Brennstoff-Chem.* **7**, 7 [1926]). Das Verfahren könnte Interesse haben zur Verwertung der sauren Öle des Urteers. *H. Schonfeld (G. Cohn).*

Kresotinsäuren, Oxytoluylsäuren, nennt man die von den Kresolen abgeleiteten Homologen der Salicylsäure. Die o-Verbindung (I) schmilzt bei 163–164°, die m-Verbindung (II) bei 177°, die p-Verbindung (III) bei 151°. Zur Darstellung dienen die 3 Kresole, deren Natriumverbindungen, wie bei Salicylsäure (Bd. **II**, 235) beschrieben, mit Kohlendioxyd unter Druck behandelt werden.

CH_3 —OH —CO_2H (I) CH_3 —OH CO_2H (II) CH_3 —CO_2H OH (III)

Kresotinsauren entstehen ferner durch Aufspalten gewisser Naphtholsulfosauren mit Alkalien unter Druck (*D. R. P.* 79028, 81281, 81333, 91201) sowie aus Kresolen durch Behandeln mit Tetrachlorkohlenstoff und Kaliumhydroxyd bei Gegenwart von Kupfer (J. ZELTNER und M. LANDAU, *D. R. P.* 258 887).

Die o- und m-Kresotinsäure dient in nicht unbeträchtlicher Menge zur Herstellung von Azo- und Triphenylmethan-Farbstoffen. Dazu gehören: Chrysamin K (Bd. **III**, 433) und Dianilorange (Bd. **III**, 652). Die Kresotinsäuren kuppeln besser als Salicylsäure und farben auch meist rotstichiger. Chromalblau G (Bd. **III**, 385), Eriochromazurol B und -cyanin R (Bd. **IV**, 614), Chromazurol S (Bd. **III**, 385) sind Triphenylmethanfarbstoffe, erhalten aus o-Kresotinsäure und substituierten Benzaldehyden mit nachfolgender Oxydation (*Geigy, D. R. P.* 189 938, 198 909, 199 943). Analog gebaute Triphenylmethanfarbstoffe s. *Geigy, D. R. P.* 198 729, 199 944, 203 438, 213 502, 213 503; *M. L. B., D. R. P.* 252 287; *Bayer, D. R. P.* 244 826, 254 573; *Durand, D. R. P.* 405 254, 406 504; *I. G., E. P.* 263 879.

Schließlich sei erwähnt, daß vorgeschlagen wurde, aus Kresotinsäuren durch Kondensation mit Formaldehyd und *konz.* Schwefelsäure Gerbstoffe zu gewinnen (*D. R. P.* 293 866; *I. G., E. P.* 304 454). *H. Schonfeld (G. Cohn)*

Kreuzbeerenextrakt (*Geigy*) s. Farbstoffe, pflanzliche (Bd. **V**, 137).

Kriegsbronzen wurden Zinklegierungen genannt, die in Deutschland infolge des Mangels an Kupfer während des Krieges an Stelle von Bronze, Messing und anderen Kupferlegierungen benutzt wurden, diesen aber hinsichtlich der Brauchbarkeit naturgemäß unterlegen waren (s. Zinklegierungen). *E. H. Schulz.*

Kritische Daten. Oberhalb 31° ist Kohlendioxyd durch keinen noch so hohen Druck zu verflüssigen. Man bezeichnet diese Temperatur als die kritische Temperatur des Kohlendioxyds. Sie kann bestimmt werden, indem man ein dickwandiges Glasröhrchen zum Teil mit flüssigem Kohlendioxyd beschickt und unter Vorsichtsmaßregeln erwärmt: die Flüssigkeit dehnt sich langsam aus und verschwindet plötzlich. Schärfer wird die Bestimmung, wenn man umgekehrt bei fallender Temperatur den Punkt festlegt, bei welchem die Flüssigkeitskuppe wieder auftritt. Die

kritische Temperatur ist demnach die Temperatur, oberhalb deren der betreffende Stoff nur als Gas bestehen kann. Die Dampfspannung der Flüssigkeit bei ihrer kritischen Temperatur bezeichnet man als ihren kritischen Druck, ihr spezifisches Volumen und ihre Dichte bei der kritischen Temperatur als kritisches Volumen und kritische Dichte. Für einige wichtige Stoffe sind diese 4 kritischen Daten t_k, p_k (in Atmosphären), v_k (auf das Volumen des Gases bei 0° unter Atmosphärendruck als Einheit bezogen) und d_k (auf Wasser von 4° als Einheit bezogen) nach den neuesten, in LANDOLT-BÖRNSTEINS Physikalisch-chemischen Tabellen (5. Aufl.) mitgeteilten Messungen in der folgenden Tafel zusammengestellt:

	t_k	p_k	v_k	d_k
Aceton	235°	56	–	–
Acetylen	36°	62	–	0,23
Äthyläther	193°	36	0,013	0,26
Äthylalkohol	243°	63	0,007	0,28
Ammoniak	133°	112	–	0,24
Benzol	289°	48	0,011	0,30
Brom	302°	–	0,006	1,18
Chlor	144°	76	–	0,57
Helium	–268°	2	–	0,07
Kohlendioxyd	31°	73	0,004	0,46
Sauerstoff	–119°	50	–	0,43
Schwefeldioxyd	157°	78	0,006	0,51
Stickoxyd	– 96°	64	–	0,52
Stickoxydul	37°	72	0,004	0,45
Stickstoff	–147°	33	–	0,31
Wasser	374°	218	–	0,33
Wasserstoff	–240°	13	–	0,03

Literatur: EUCKEN, Lehrbuch der Chemischen Physik. Leipzig 1930. – LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin 1923. 5. Aufl., S. 253–266. *K. Arndt.*

Kritische Lösungstemperatur. Ebenso wie die Löslichkeit fester Stoffe hängt auch die Löslichkeit von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten von der Temperatur ab, u. zw. nimmt auch sie meist mit der Temperatur zu. Dabei kann es sich ereignen, daß bei einer bestimmten Temperatur die gegenseitige Löslichkeit unbegrenzt groß wird oder, mit anderen Worten, die beiden Flüssigkeiten sich vollkommen miteinander mischen. Man hat diese Temperatur gelegentlich als kritische Lösungstemperatur bezeichnet. Nach den Untersuchungen von V. ROTHMUND (*Ztschr. physikal. Chem.* **26**, 433 [1898]) liegt z. B. für Schwefelkohlenstoff + Methylalkohol diese Temperatur bei 40,5°; oberhalb 40,5° lassen sich Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol in jedem Verhältnis miteinander mischen.

Literatur: NERNST, Theoretische Chemie. *K. Arndt.*

Kronol (MONTANA A. G., Strehla a. d. Elbe) enthält Kieselflußsäure und deren Salze und dient zur Beseitigung von Mauerfeuchtigkeit; es wirkt wie Magnesiumsilicofluorid (Bd. V, 412). *Ullmann.*

Kryogenfarbstoffe (*I. G.*) sind Schwefelfarbstoffe vom Charakter der Auronalfarbstoffe (Bd. I, 806). Im Handel sind folgende Marken:

Kryogen-braun A, 1895 von R. BOHN durch Erhitzen von reduziertem 1,8-Dinitronaphthalin mit Natriumsulfid und Schwefel erhalten (*D. R. P.* 88236, 92471, 92472, 103 987); weitere Marken AGGN und G; -brillantblau G; -direktblau BNAGX *konz.*, BNAR, 3 B extra, 1908; -gelb GG extra, R, 1902, aus m-Toluylendithioharnstoff durch Schwefelschmelze nach *D. R. P.* 153 518 und 144 762 erhalten; -grün GN; -indigoblau B; -schwarz T3B; -violett 3 RX. *Ristenpart.*

Kryohydrate. Eine jede Salzlösung hat einen Gefrierpunkt, bei welchem sie Eis auszuscheiden beginnt oder, genauer gesagt, bei welchem sie mit Eis als Bodenkörper im Gleichgewicht ist. Durch die Eisabscheidung wird aber der Salzgehalt der verbleibenden Lösung erhöht; dementsprechend sinkt auch der Gefrierpunkt. Bei fortschreitender Abkühlung scheidet sich so lange Eis aus, bis die Lösung an Salz gesättigt ist. Nunmehr bleibt die Temperatur konstant, indem sich ein inniges Gemenge von Salz und Eis abscheidet. Weil dieses Gemenge eine konstante Zusammensetzung (nämlich die der gesättigten Lösung) und einen festen Gefrierpunkt besitzt, so hat man es früher, als man die Gleichgewichte zwischen festen Stoffen und Lösungen noch nicht erforscht hatte, als einheitlichen Stoff angesehen und als „Kryohydrat" bezeichnet (vgl. Eutektikum). Für Natriumchlorid und Wasser z. B. liegt diese Temperatur bei – 21,2°; hier scheidet sich aus der gesättigten, 22,42% $NaCl$ enthaltenden Lösung ein Gemenge von Eis und $NaCl \cdot 2\,H_2O$ aus. Außer

diesem stabilen Gleichgewicht gibt es hier übrigens noch ein instabiles Gleichgewicht Eis + *NaCl* bei — 22,4° und 23,08% *NaCl*.

Literatur: LANDOLT-BORNSTEINs Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin. 5. Aufl., 1923, S. 627-631. *K. Arndt.*

Kryolith, künstlicher, s. Bd. **I**, 274.

Krypton s. Bd. **IV**, 103.

Krysolgan (*Schering-Kahlbaum*), Amino-aurothiophenolcarbonsaures Natrium, wird nach *D. R. P.* 349012 hergestellt, indem 4-Amino-2-mercaptobenzol-1-carbonsäure in verdünnter Salzsäure gelöst und nach Filtration mit einer Goldkaliumbromidlösung gerührt wird. Der entstehende Niederschlag wird filtriert und seine wässerig-alkalische Lösung mit Alkohol gefällt. Anwendung bei Tuberkulose, Lepra, Sepsis. Ampullen zu 0,1 *mg*—0,1 *g*. *Dohrn.*

SAu — CO_2Na — NH_2

Krystallisationsapparate werden in der Technik benutzt, um Verbindungen durch den Vorgang der Krystallisation in chemisch reiner oder handelsüblicher Form zu gewinnen, wobei vorhandene Verunreinigungen schwerer oder leichter löslich als das Krystallat[1] sein können. Häufig müssen mehrere verwertbare krystallisierbare Stoffe durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt werden. Die Krystallform gewährleistet oft Güte und Reinheit des Stoffes und macht eine weitere Prüfung überflüssig.

Geschichtliches. Die Gewinnung des Kupfervitriols durch Krystallisation wird bereits von PLINIUS, die des Kochsalzes von ARISTOTELES beschrieben. AGRICOLA (1494—1565) schildert ausführlich die Reinigung des Salpeters durch Krystallisation. Der Ursprung vieler Einzelbeobachtungen läßt sich kaum feststellen. Erwähnt sei, daß GOETHE schon wußte, daß in größeren Gefäßen auch größere Krystalle entstehen als in kleineren. Wichtige Erfahrungen in der Krystallisation machte die Großtechnik 1861. In diesem Jahr begann A. FRANK mit der Gewinnung des Kaliumchlorids aus den Staßfurter Abraumsalzen, und kurze Zeit darauf führten VORSTER & GRUNEBERG, Staßfurt, das noch jetzt übliche Reinigungsverfahren durch Lösen der Rohsalze und Anreichern durch Umkrystallisieren ein (Bd. **VI**, 315). Die Ausbildung der zum Umkrystallisieren erforderlichen Apparate geht aber mit der Entwicklung der Zuckerindustrie parallel. In der allerersten Zeit der Rübenzuckerdarstellung wurde der bis zur sog. Fadenprobe eingedickte Saft in offene flache Kästen gefüllt, die in einem mit Dunstschlot versehenen 35—40° warmen Raum sich befanden. In dem Maß, wie das Wasser verdunstete, schieden sich die Zuckerkrystalle ab. Erst 1774 begann man mit dem Aräometer (G. DE MORVEAU), 1790 mit dem Thermometer (DUTRONE) den Verlauf der Eindampfung für die Krystallisation zu kontrollieren. Nachdem HOWARD 1813 die Eindickung des Sirups in Vakuumkochern eingeführt hatte, gab WALKHOFF 1853 einige praktische Regeln für die ordnungsgemäße Handhabung des Apparats bei der Krystallisation an. 1860 machte dann VANAERTENRY (La Sucre Belge **22**, 130 [1893]) den Vorschlag, den Sirup in der Sudpfanne durch Anbringung eines wasserdurchströmten Doppelmantels künstlich zu kuhlen, um die Krystallisation zu beschleunigen. Im selben Jahre begann man die Sudpfannen mit Rührwellen und Rührarmen zu versehen, eine Erfindung, welche die Grundlagen der „Krystallisation in Bewegung", die später zu größter Bedeutung gelangte, enthält. Erst im Jahre 1870 wurde in Deutschland das Verfahren des „Kochens auf Korn" allgemein bekannt, nachdem man schon in den Sechzigerjahren gesiebten Kornzucker zum Anregen der Krystallisation benutzt hatte (Zuckerfabrik WALDAU).

Als Erfinder der „Krystallisation in Bewegung" ist L. WULFF (*Chem. Apparatur* **1925**, 133) anzusehen. Er war der erste, welcher bewußt die zweckmäßigsten Mischungs- und Temperaturverhältnisse zwischen Krystallen und gesättigter Lösung bei gleichzeitiger Bewegung zur Erzielung von Krystallen gewünschter Größe auszunutzen verstand. Er wies nach, daß lediglich auf die in nächster Nähe der Krystalloberfläche befindlichen Moleküle der Lösung eine Anziehung ausgeübt wird und daß man durch eine geregelte Bewegung keine Störung der Krystallisation durch Bildung von Krystallmehl zu befürchten hatte, sondern daß gerade die Bewegung durch Ausgleichung schädlicher Dichteunterschiede die Ursache schnellerer und zugleich vollkommener Krystallisation wurde. WULFF verband sich 1887 mit J. BOCK, der dann in der Zuckerraffinerie Halle, wo die Arbeiten E. v. LIPPMANNs für seine Bestrebungen von besonderer Bedeutung waren, die Beobachtungen WULFFs praktisch verwertete. Diese sind in einer Reihe von Patenten niedergelegt. Im *D. R. P.* 33190 [1884] und 39957 [1885] (vgl. auch *D. R. P.* 38893, 56867) beschrieb der Erfinder einen drehbaren Abkühlungskrystallisator, mit üblicher Heizvorrichtung und Rührwerk versehen, sowie ein Verfahren zur ununterbrochenen Krystallisation, darin bestehend, daß mehrere kommunizierende Kammern eines Krystallisators von der abzukühlenden oder einzudampfenden Lösung in ununterbrochenem Strom nacheinander durchflossen werden; im *D. R. P.* 41347 trat er besonders dafür ein,

[1] Unter Krystallat (abgekürzt für Krystallisat) sei im folgenden das aus einem Lösungsmittel erhaltene Krystallgut verstanden. Die Wortbildung soll die Analogie mit Destillat und Sublimat zum Ausdruck bringen.

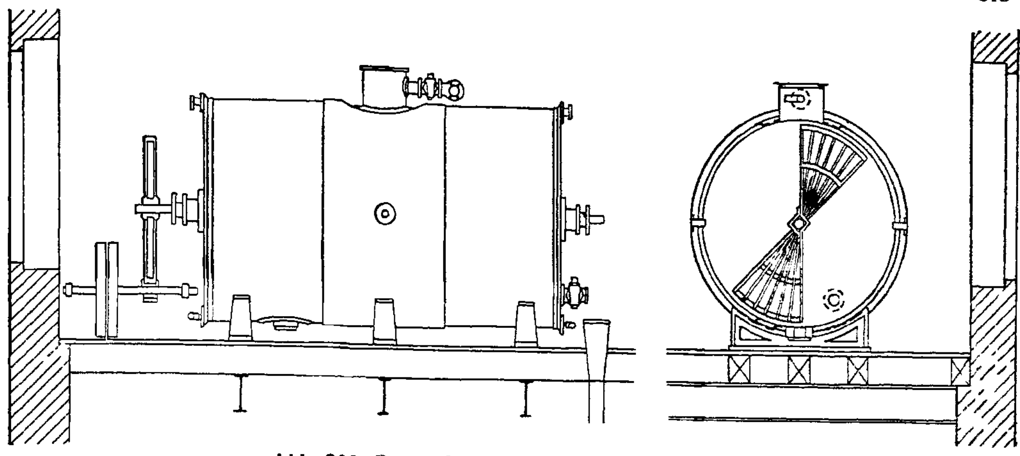


Abb. 300. BOCKsche Maische für Zuckerkrystallbrei.

daß die einfachen Krystallisierkästen mit Einrichtungen versehen würden, die den Verlauf der Krystallisation zu regeln gestatten. BOCK verwendete anfangs für die Fertigkrystallisation einen schmiedeeisernen Zylinder, der auf einer durchgehenden Achse sich selbst drehte, später (1888) feststehende Zylinder mit Rührwerk und Doppelmantel nach Abb. 300, welche eine sog. BOCKsche Maische für 10 000 *kg* Füllung darstellt.

Die bisherigen Ausführungsformen der Krystallisation in Bewegung hatten im Großbetrieb nicht für alle Erzeugnisse befriedigende Ergebnisse gebracht, u. zw. hauptsächlich, weil die Bewegung in unzweckmäßiger Weise geschah. Dies wird bei folgender Arbeitsweise vermieden. Man ordnet die Krystalle auf einer langgedehnten Strecke in dünner Schicht an (WULFF, *D. R. P.* 95183 [1896]). Die waagrechte oder nur schwach geneigte Strecke hat z. B. die Gestalt eines rinnen- oder röhrenförmigen Gefäßes. Man läßt die das Krystallgut zuführende „Nährlösung" quer zur Schichthöhe der Krystalle durch die Strecke fließen, u. zw. in langsamer Bewegung, indem man gleichzeitig die Strecke in schaukelnde oder drehende Bewegung quer zur Durchflußrichtung bringt. Der Apparat wird Krystallisationswiege genannt.

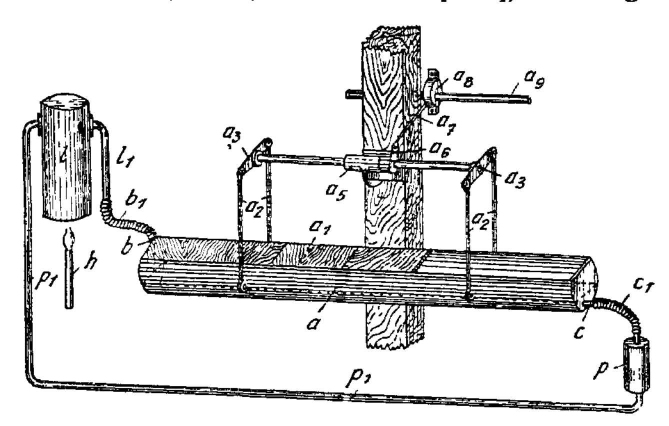


Abb. 301. Schema einer Krystallisationswiege für Krystallisation in Bewegung.

Abb. 301 zeigt eine schematische Ausführungsform mit schaukelnder Bewegung der Krystallisationsstrecke und unter der Voraussetzung eines stetigen Betriebs.

a ist die Krystallisationsstrecke in Gestalt einer Rinne von rundlichem Querschnitt, mit Einlauf b und Auslauf c versehen. Zur Erteilung der Schaukelbewegung ist die Rinne beiderseits durch Gelenkstangen a_2 an die Arme a_3 einer oberhalb im Lager a_5 drehbaren liegenden Welle befestigt, welche durch Arm a_6 in üblicher Weise mit der Stange a_7 des Exzenters a_8 an der Welle a_9 gekuppelt ist. Der Ablauf c ist durch ein biegsames Rohr c_1 an eine Pumpe p geschlossen, welche den Ablauf durch das Druckrohr p_1 nach dem mit Heizvorrichtung h versehenen Löseapparat l fördert Der Auslauf l_1 des letzteren ist durch ein biegsames Rohr b_1 mit dem Einlauf b der Krystallisationsstrecke in Verbindung.

Allgemeines über Krystallisation. Krystalle können beim Übergang aus dem beweglichen (gasförmigen oder flüssigen) in den festen Zustand in der Natur oder unter künstlich hervorgerufenen Bedingungen entstehen, wenn sich sublimierte Dämpfe abkühlen, geschmolzene Körper erstarren und wenn Lösungen übersättigt werden. Die Sublimation wird in Sublimierapparaten (s. Sublimation) vor-

genommen. Der Fall, daß man aus erstarrenden Schmelzen Krystalle gewinnt, kommt in der Technik selten vor (Trinitrotoluol kann in heißem Alkohol geschmolzen und dann durch Abkühlen rein auskrystallisiert werden); weitaus am häufigsten handelt es sich um die Krystallisation aus Lösungen. Bei diesem Vorgange findet eine wenn auch geringe Volumenänderung statt, d. h. das Volumen von Lösungsmittel und gelöstem Stoff ist ein anderes als das der Lösung. Weiter hat der Stoff im krystallisierten Zustande stets einen geringeren Energiegehalt als im nichtkrystallisierten. Es tritt also bei der Krystallisation Energieabgabe in Form von Wärme ein (latente Schmelzwärme, Krystallisationswärme, Sublimationswärme). Diesen Vorgang kann man thermometrisch verfolgen.

WULFF hat zahlreiche thermometrische Messungen (Z. d. V. d. d. Zucker-Ind. 1888, 226) vorgenommen, welche über die Vorgänge bei der Abkühlung und Krystallisation von Zuckerlösungen neue und wertvolle Aufschlüsse gegeben haben.

Wenn man ein Gefaß mit heißem Wasser in einem Zimmer von gleichmaßiger Temperatur abkühlen laßt und in stets gleichen Zeiträumen die Temperatur des Wassers mißt und die Abkühlung fur alle Zeitunterschiede berechnet, so werden diese konstant und gleichmaßig kleiner, weil die Temperatur des Wassers sich allmahlich der Temperatur des umgebenden Raumes nahert. Tragt man in einer Tabelle die Temperaturen von 100 bis 20° ein und senkrecht dazu die Abkuhlungen, die bei den einzelnen Temperaturgraden für den gleichen Zeitunterschied stattgefunden haben, so erhält man eine fast gerade Linie (Abb. 302). Zum Vergleich damit zeigt eine andere Linie den Verlauf der Abkühlungen für eine bei etwa 58° mit der Krystallisation beginnende Boraxlösung. Bis gegen 61° hin nimmt die Abkuhlung in ähnlicher Weise ab, wie die Wasserlinie es angibt, aber von 61 – 58° nimmt die Abkühlung plötzlich zu. Da die Apparate während dieser Zeit durch Ausstrahlung nach außen nicht mehr Warme als bei Temperaturen über 61° abgeben können, sondern, wie die Wasserlinie zeigt, weniger abgeben, so muß die schnellere Abkuhlung durch einen Warmeverbrauch im Innern der Lösung verursacht sein. Eine Reihe von Untersuchungen anderer Salze hat gelehrt, daß diese Zunahme der Abkühlung sich stets vor dem Krystallisieren zeigt, sobald eine Übersättigung eintritt; von 58° ab nimmt die Abkuhlung schnell ab, und sie ist bei 55° nur mehr der fünfte Teil von der Abkuhlung bei 58°. Da die Ausstrahlung des Apparats bei 55° nur wenig geringer als bei 58° ist, so zeigt diese plötzliche Abnahme der Temperaturerniedrigung, daß in der Losung Warme erzeugt wird, durch welche der großte Teil der Wärmeausstrahlung des Apparats ausgeglichen wird. Diese Wärme wird durch die Krystallisation des Borax erzeugt Die Linie für Zucker zeigt einen ganz ähnlichen gestorten Verlauf. Verwickelter wird der Linienlauf, wenn mehrere Salze gelöst sind, wie bei der Melasse. Bis *a* gewöhnlicher Verlauf, dann Ansteigen durch freiwerdende Wärme (*b*, *d*, *g*), Sinken durch inneren Warmeverbrauch (*e*, *h*).

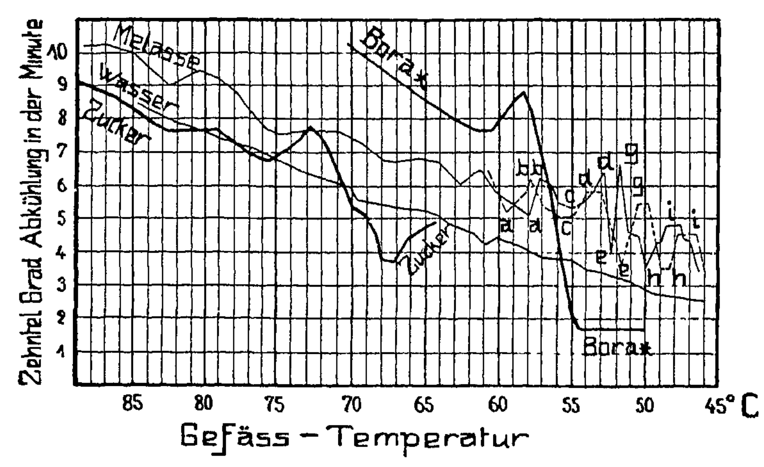


Abb. 302. Abkühlungslinien nach WULFF.

Vielfach ist eine Trennung verschiedener Stoffe durch einfaches Auskrystallisieren nicht möglich, weil sie ineinander krystallisieren. Der Grund hierfür ist, daß viele Stoffe in verschiedenen krystallisierten Zuständen aufzutreten vermögen. Polymorphie ist für die Trennung durch Krystallisation bedeutungslos, Isomorphie dagegen von größtem Einfluß. Sie gestattet im allgemeinen keine Trennung zweier Verbindungen, weil sie Mischkrystalle liefert. So liefert z. B. Raffinose mit Glucose Mischkrystalle. Liegt keine Isomorphie vor, dann krystallisieren verschiedene Stoffe meist verschieden leicht, so daß sie sich zeitlich nacheinander, örtlich nebeneinander abscheiden. Die Verbindung geringerer Löslichkeit krystallisiert zuerst aus (fraktionierte Krystallisation). So trennt man z. B. Kochsalz von Kaliumchlorid bei Verarbeitung der Kalirohsalze.

Ob ein fester Stoff aus einer Lösung auskrystallisiert oder nicht, hängt in erster Linie von seiner Löslichkeit in dem betreffenden Lösungsmittel und von der gelösten Menge ab. Nur aus einer gesättigten bzw. übersättigten Lösung kann Krystallisation erfolgen. Notwendig ist aber das Eintreten der Krystallisation auch aus einer solchen Lösung nicht (übersättigte Lösung). Die Löslichkeit ändert sich mit der Temperatur, in einigen Fällen stark, in anderen wenig, u. zw. sind Fälle zunehmender und abnehmender Löslichkeit bekannt (s. Abb. 303). Man kann also je nach Umständen durch Erniedrigung, aber auch durch Erhöhung der Temperatur eine Lösung zur Krystallisation bringen. Unter allen Umständen aber kann man durch Verdampfen des Lösungsmittels auch ohne Änderung der Temperatur die Bedingungen für das Krystallisieren schaffen.

Der Zustand der Übersättigung kann durch Impfen mit Keimen, Krystallen der entstehenden oder einer mit ihr isomorphen Krystallform, aufgehoben werden. Nur in einem begrenzten Intervall unter dem Sättigungspunkt der Lösung ist diese Infizierung zur Einleitung einer Krystallisation notwendig, während bei größerer Entfernung vom Gleichgewicht unter allen Umständen spontane Krystallisation eintritt. Diese Einsaat von Krystallen wird in der Technik sehr häufig vorgenommen. Es bedarf hierzu keineswegs ausgebildeter Krystalle, sondern feinste Krystallsplitter, Krystallmehl und Puder (s. z. B. *D. R. P.* 122 123) genügen zur Erreichung des Zweckes. Letzterer wird naturgemäß viele und relativ kleine Krystalle erzeugen, aber auch die Krystallisation wesentlich mehr beschleunigen als dasselbe Quantum gröberer Impfkrystalle (vgl. CLAASSEN, Zuck.-Ind. **1894**, 394).

Das spontane Eintreten der Krystallisation (ohne Einsaat) wird umso leichter erfolgen, je größer die Zahl der *Mol.* in der Raumeinheit ist, d. h. je höher die Dichte der Lösung oder je rascher ihre Bewegung, d. h. je höher ihre Temperatur ist. Beide Einflüsse werden in Lösungen einander entgegenwirken. Es wird also einen bestimmten Temperaturbereich geben, in dem der Einfluß der Dichtezunahme überwiegen wird, und einen anderen Bereich, in dem die Abnahme der Molekularbeweglichkeit überwiegen wird, so daß in ihm die Keimbildungsgeschwindigkeit mit Steigen der Temperatur abnehmen muß.

Verunreinigungen wirken auf die spontane Krystallisationsgeschwindigkeit stark verändernd ein, u. zw. in den meisten Fällen erhöhend. Rauhe Körper mit großer Oberfläche wirken anregend auf die Krystallbildung. Man macht sich diese Tatsache häufig nutzbar, indem man solche Körper (Strohhalme, Fäden, Bandeisen, Bleistreifen) in die Lösung einhängt, und vermindert damit gleichzeitig das Ansetzen von Krystallen an unerwünschten Stellen des Apparats. Befinden sich in der Lösung schwebende Unreinlichkeiten, so können sie, indem sie zur übermäßigen Krystallbildung anregen, in hohem Grade nachteilig auf den Krystallisationsvorgang einwirken. Eine geregelte Krystallisation ist deshalb nur mit völlig blank filtrierten Lösungen möglich. Selbst mikroskopisch kleine Luftbläschen können einen merklichen Einfluß auf die Krystallisation ausüben, so daß die Entlüftung vor Einleitung der Krystallisation empfehlenswert ist (s. z. B. J. BOCK, *F. P.* 369 729). Stoffe, welche Gase entwickeln, z. B. Zusatz von Blankit zwecks Entfärbung, können deshalb in dieser Beziehung störend wirken.

Ein Keim hebt in einer übersättigten Lösung in einem gewissen Machtbereich die Übersättigung auf. Bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln kann man leicht erreichen, daß sich aller nunmehr ausscheidende Stoff auf ihm ablagert. Ein in ruhender Lösung wachsender Krystall wird nach einiger Zeit den Krystallatüberschuß in seiner Umgebung aufgezehrt haben. Es diffundiert nunmehr aus weiterer Entfernung neues Krystallat an den Krystall heran; um ihn herum bildet sich ständig eine Zone geringerer Dichte, ein sog. Krystallisationshof. Eine weitere Vergrößerung des Krystalls kann nur dadurch hervorgerufen werden, daß neue übersättigte Lösung zu ihm hin diffundiert. Erfolgte, was meist der Fall ist, der Vorgang der ersten

Krystallbildung relativ rasch im Vergleich zum Diffusionsvorgang, so wird das Tempo der Krystallisation lediglich durch letzteren bedingt sein. Durch Rühren der Lösung kann man die Diffusion zum Krystall hin erheblich beschleunigen. Es bildet sich dann um ihn eine dünne Schicht, in der Sättigung herrscht. Die Dicke dieser Schicht ist von der Rührgeschwindigkeit abhängig; die durch letztere beschleunigte Diffusion bedingt die Krystallisationsgeschwindigkeit. Leichte innere Beweglichkeit der Lösung, d. i. geringe Viscosität, fördert die Diffusionsgeschwindigkeit und erleichtert somit die Auskrystallisation. Hohe Viscosität kann die Krystallisation zwar nicht auf die Dauer verhindern, sie aber doch so verlangsamen, daß sie manchmal fast gleich Null wird.

Viele Verbindungen nehmen einen Teil des Lösungsmittels als Krystallwasser (Krystallalkohol, Krystallbenzol) auf, u. zw. in einer stets bestimmten, von der Temperatur abhängigen Menge. Ferner schließen Krystalle häufig einen Teil der Mutterlauge mechanisch ein, der durch Erhitzen aus ihnen ausgetrieben werden kann (Decrepitationswasser).

Aus der Mutterlauge kann man nicht durch einmalige Krystallisation das ganze Krystallat gewinnen. Selten ist die Lauge unmittelbar für eine zweite Krystallisation brauchbar. Letztere ist meist weniger rein, schön und gleichmäßig als das erst gewonnene Krystallgut, deshalb von geringerem Handelswert und muß häufig nochmals umgearbeitet werden. Kann man die letzten Mutterlaugen nicht mehr durch chemische oder andere Hilfsmittel zu weiterer Krystallisation geeignet machen, so muß man sie, wenn es sich um geringwertige Stoffe handelt, in die Abwässer leiten, wenn es sich um schädliche Verbindungen handelt, sie vernichten und, wenn sie schließlich noch wertvolle Körper enthalten, an andere Fabriken verkaufen, welche in der Lage sind, sie nutzbringend zu verwerten (z. B. Melasseentzuckerungsanstalten).

Die Trennung der Krystalle von der Mutterlauge erfolgt durch Abtropfenlassen, Filtrieren, Schleudern u. s. w.[1]. Die dann noch den Krystallen anhaftende Lauge kann durch Nachwaschen entfernt werden oder durch eine gesättigte Lösung des reinen Körpers verdrängt werden („Decken"). Herstellung farbloser neutraler Ammonsulfatkrystalle s. *D. R. P.* 455 628.

Die Wahl des L ö s u n g s m i t t e l s erfolgt zunächst nach chemischen Gesichtspunkten. In zweiter Linie richtet sie sich nach dem Einfluß auf die Krystallisation, nach der Löslichkeit des zu reinigenden Körpers bei verschiedenen Temperaturen, nach seinem Verhalten gegen die Verunreinigungen, die im Lösungsmittel schwerer oder leichter löslich sein müssen als die zu reinigende Verbindung, nach dem Verlust an Lösungsmittel, den man durch Verdunstung, Abtropfen u. s. w. erleiden kann, nach der Möglichkeit, es — z. B. durch Destillation — wiederzugewinnen, nach der möglichst vollständigen Trennbarkeit von dem Krystallat und schließlich nach der Apparatur. Man kann eiserne Gefäße, z. B. bei Anwendung von Wasser oder Alkohol, verwenden, muß aber für Trichloräthylen homogen verbleite Apparate gebrauchen. Leicht flüchtige Lösungsmittel erfordern geschlossene, somit teurere Apparate.

Bei Herstellung der Lösungen muß auf die erforderliche Dichte und Temperatur geachtet werden. Der Lösungsvorgang folgt einem anderen Zeitgesetz als der Krystallisationsvorgang. Er geht erheblich schneller vonstatten. Krystalle lösen sich bei gleicher Korngröße schwerer als amorphe Körper, eine Erfahrung, die man sich z. B. bei der Krystallisation von Schwefel zunutze macht (J. BOCK, *D. R. P.* 219 749). Die Lösungslinie einiger Salze, wie sie Abb. 303 zeigt, gibt ihr Verhalten beim Abkühlen bzw. Erwärmen ihrer Lösung an. Vom klaren Verständnis dieser Verhältnisse hängt die Wahl des Krystallisators ab und das Verfahren, das für die Umkrystalli-

---

[1] B. BLOCK, Das Trennen fester Körper von Flüssigkeiten, *Chem. Apparatur* 1929, 269.

sation eingeschlagen werden muß. So sieht man aus der Abbildung, daß die Kochsalzlinie fast parallel zur Grundlinie geht, weil die Löslichkeit mit der Temperatur nur wenig wächst; deshalb wird eine heiße Kochsalzlösung beim Abkühlen nur wenig Krystalle abscheiden und muß also durch Abdampfen zur Ausscheidung des Salzes gezwungen werden. Viel steiler steigt z. B. die Kalialaunlinie an. Die Löslichkeit des Alauns nimmt mit steigender Temperatur bedeutend zu. Man wird also durch vorsichtig geregeltes Abkühlen günstige Krystallisationsbedingungen schaffen und große Krystalle erzeugen können. Dasselbe gilt vom Zucker. Besonders aufklärend ist die Natriumsulfatlinie. Sie zeigt bei 34° einen starken Knick. Das bedeutet, daß bis 34° die Löslichkeit des Salzes zunimmt, so daß beim Abkühlen Salz ausfällt, während bei höherer Temperatur Salz aufgelöst wird. Infolge Aufnahme von Krystallwasser erhält man unterhalb 34° durch Abkühlung das Salz $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$, u. zw. in großer Menge und mit der Möglichkeit, es in großen Krystallen zu gewinnen. Oberhalb 34° dagegen erzielt man wasserfreies Sulfat, u. zw. nur durch Entfernung des Lösungsmittels, während Abkühlen oder Erwärmen den Zweck nicht erreichen lassen. Die Knickstelle beim Glaubersalz, Borax oder Mangansulfat, bei welchem die anfangs ansteigende Linie bei etwa 55° wieder sinkt, beweist nicht etwa eine Unstetigkeit in der Löslichkeit, sondern zeigt eine Umwandlung der schon ausgeschiedenen Krystalle an, die meist darin besteht, daß bei der betreffenden Temperatur das schon aufgenommene Krystallwasser wieder abgegeben wird, so daß ein wasserärmeres Salz auskrystallisiert. Aus der Löslichkeitslinie ersieht man ferner, daß Salze, deren Löslichkeit mit der Temperatur nicht zu stark ansteigt, durch Eindampfen in Vakuumverdampfapparaten mit ununterbrochener Salzabscheidung (Bd. I, 19, Abb. 35) zum Krystallisieren gebracht werden können, ohne daß man bei Temperaturschwankungen ein plötzliches Erstarren der Lösung im Apparat zu befürchten hat.

Abb. 303 Löslichkeitskurven. Die stark ausgezogenen Teile der Kurve geben die Temperatur- und Konzentrationsgrade an, bei denen die technische Krystallisation erfolgt.

Die zur Krystallisation zu bringenden Lösungen müssen gesättigt sein. Handelt es sich nur um ein Salz, so wird es bei den verschiedenen Temperaturen in der Menge gelöst, wie sie in Tabellen festgelegt und in den Linien der Abb. 303 ersichtlich sind. Meist müssen aber mehrere Verbindungen zugleich in Lösung gebracht werden. Es ist ferner zu beachten, daß die gesättigte Lösung eines Körpers noch erhebliche Mengen eines anderen aufnehmen kann, Rübenzuckerlösung z. B. Invertzucker, Kochsalz u. s. w.; Kalilaugen z. B. Kaliumchlorid u. s. w.

Die chemische Aufhebung der Krystallisationsfähigkeit und die physikalische Verzögerung der Krystallisationsgeschwindigkeit sind scharf auseinanderzuhalten. Bei künstlichen Salzkrystallisationen benutzt man oft Zusätze von zähen viscosen Massen, um die Krystallisation zu verlangsamen zwecks Ausbildung größerer, reinerer Krystalle.

Die Beeinflussung der Krystalle während der Krystallisation.

Die Anforderungen an die Form der Krystalle sind je nach dem Verwendungszweck verschieden. Die Größe der Krystalle soll möglichst gleich sein. Zuviel Feinkorn erschwert die Entfernung der Lauge durch Verstopfen der Siebe. Die Auskrystallisation der Mutterlauge darf nicht zu weit getrieben werden, will man Färbung der Krystalle, ihre Verunreinigung und Mischkrystallbildung vermeiden. Kleinere Krystalle schließen weniger Mutterlauge ein als große. Namentlich wenn sie wieder aufgelöst werden sollen, hat es keinen Zweck, Zeit und Mühe auf Erzielung großer Individuen zu verwenden. Die Züchtung dieser erfordert auch, abgesehen vom Zeitaufwand, größeren Arbeitsaufwand, größere Anlagekosten, verursacht ferner schlechtere Ausbeute. Sie ist bei Herstellung von Zuckerhüten, Würfelzucker u. s. w. ersichtlich überflüssig. Man wird also große Krystalle nur herstellen, wenn der Handel es verlangt und ihre Gewinnung noch rentabel ist. Kochsalz für Haushaltungszwecke wird zweckmaßig stets kleinkrystallinisch hergestellt werden müssen, weil es sich schnell lösen und Geschmack geben soll; schaliges Kochsalz löst sich wieder leichter als würfelförmiges, wie es in Vakuumverdampfern gewonnen wird; deshalb ist letzteres schwerer verkäuflich, während sich wieder für Pökelzwecke (Fischeinsalzung) u. s. w. besonders gut grobes, würfelförmiges und damit schwerer lösliches Salz eignet. Die Form der Krystalle wird durch die Beimengungen, die in der Lösung vorhanden sind, außerordentlich beeinflußt, so daß der geübte Fachmann aus ihr die Art der zur Krystallisation verwendeten Lösung erkennen und die Güte der Ware beurteilen kann. Die Krystallform wird weiter durch die Nähe anderer Krystalle sowie der Flüssigkeitsoberfläche sowie der Gefäßwandungen, durch deren ungleichmäßige Abkühlung, durch mechanische Bewegungseinwirkungen von außen, durch Erschütterungen u. s. w. beeinflußt, während die Bewegung als solche ohne Einwirkung ist. Bilden sich die Krystalle schwebend aus, weil sie annähernd gleiches *spez. Gew.* wie die Flüssigkeit haben, so wachsen sie nach allen Richtungen mit den ihnen eigentümlichen Begrenzungsflächen gleichmäßig aus, während sie beim Ansitzen an den Gefäßwandungen oder beim Anhängen am Flüssigkeitsspiegel sich ungleichmäßig nach einzelnen Richtungen hin entwickeln. Oberflächenspannung, Viscosität der Lösung, Suspension von festen oder gasförmigen Stoffen verändern die Krystallform in mannigfachster Weise. Die Temperatur hat bei Verwendung reiner Lösungen keinen Einfluß auf die Krystallform, wohl aber bei unreinen Lösungen (Zucker-Industrie 37, 917; 38, 228). Schwach saure oder alkalische Reaktion der Lösungen ist im allgemeinen vorteilhafter als neutrale Reaktion, wenn man möglichst schöne, große und klare Krystalle erzielen will. Begünstigende Einflüsse machen sich auch noch in anderer Weise geltend. So heilt ein verletzter Krystall z. B. in stark übersättigter Lösung aus. Häufig vergrößert sich ein großer Krystall in gesättigter Lösung bei gleichbleibender Temperatur auf Kosten der kleinen Krystalle; denn jeder Krystall strebt darnach, die Form anzunehmen, bei der seine Oberflächenspannung am kleinsten, seine Oberfläche also im Verhältnis zu seinem Gewicht möglichst klein ist. Die Größe der Krystalle hat für jeden Stoff ein gewisses Maximum, das wohl von der in seinem Innern und an seiner Oberfläche waltenden Spannung abhängt. Der Handel beurteilt die Krystallgröße nach Augenmaß, das sich auf Erfahrung stützt. Richtiger und für Vergleichung zweckmäßiger wäre die Angabe des Krystallgewichts und der größten Längenabmessung.

Die Ausführung der Krystallisation. Im nachstehenden sind folgende Arbeitsweisen unterschieden: Krystallisation durch Austreiben des Lösungsmittels (Kochen auf Korn), durch Abkühlung gesättigter Lösungen, mittels durchlaufender Lauge, mittels Kaltrührer, Krystallisation in Bewegung und besondere Verfahren. Ein letzter Abschnitt behandelt die Frage der Krustenbildung und Mittel zu ihrer Verhinderung.

Krystallisation durch Austreiben des Lösungsmittels.

Durch Abdampfung des Lösungsmittels wird nach Erreichung der Sättigung bzw. Übersättigung das überschüssige Salz auskrystallisiert. Durch Verdunsten in offenen Schalen ohne künstliche Wärmezufuhr wird eine nur langsame Ausfällung erfolgen und somit die Möglichkeit gegeben sein, daß sich das überschüssige Krystallat an den Krystallen ansetzt und diese zu großen Krystallen auswachsen. Beschleunigt man die Abdampfung durch eine stärkere Wärmezufuhr, dann steigt die Temperatur sowie die Abdunstung, und je nach der Art des Salzes kann das Wachsen in gewissen Grenzen gestört oder gefördert werden. — Die beim Auskrystallisieren freiwerdende, gebundene Lösungswärme wird hier durch Umwandlung in Verdampfungswärme nutzbar, und dementsprechend vermindert sich der notwendige Wärmeaufwand.

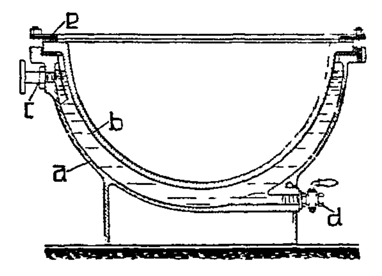


Abb. 304. Abdampfschale mit Heizbad der *D. T. S.*, Charlottenburg.

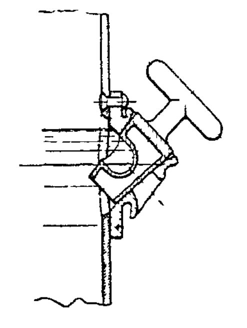
Die Abb. 304 zeigt eine offene Steinzeugabdampfschale *b*, die auf einem Heizbad *a* befestigt und durch Flanschung *e* gehalten ist. Das Heizbad ist mit Warmwasser, hochsiedenden Salzlösungen od. dgl. gefüllt und wird mit Dampf durch Einblasen in den Stutzen *c* oder mit Schlangen geheizt. Die Schale findet besonders für kleinere Mengen wertvoller, chemisch rein darzustellender Salze Verwendung. Wird die Wärmezufuhr so gesteigert, daß die Lösung zum Sieden kommt, so wird meistens zu viel Krystallat ausgefällt unter Krystallschlammbildung.

Die SOCIÉTÉ DES CONDENSEURS DELAS, *D. R. P.* 412 968 [1924], läßt eine leichtsiedende Flüssigkeit in der Lösung verdampfen; die Kühlflüssigkeit entnimmt ihre Verdampfungswärme dem Gemisch, das sich infolgedessen abkühlt und die Auskrystallisation des gelösten Körpers bewirkt.

Das Kochen auf Korn.

Dieses Sieden, Eindampfen, kann auch im geschlossenen Kessel unter Druck oder in Luftleere erfolgen, je nach der Temperatur, bei der die Krystallisation erfolgen soll. In Zuckerfabriken ist dieses Kornkochen (s. Zucker) zu hoher Kunst entwickelt, und es werden hierzu Vakuumkocher mit Rohrheizkörpern oder Schlangen (s. Bd. I, 19, Abb. 35; s. auch GREINER, Verdampfen und Verkochen, Leipzig 1912) meistens ohne Rührwerk für erstes Erzeugnis verwendet.

Zweckmäßig werden diese Vakuumkocher mit einem Probenehmerhahn (Abb. 305) versehen, welcher an den Krystallisierapparaten befestigt wird. Das Hahnenküken besitzt eine muldenförmige Höhlung, in welcher sich der Krystallbrei ansammelt. Wird das Küken um 180° gedreht, dann läuft die Probe heraus und kann entsprechend geprüft werden. Meistens läßt man diese Probe auf eine Glasplatte tropfen, weil man dadurch schon einen guten Einblick für die Zusammensetzung gewinnt.


Abb. 305. Probenehmerhahn.

In ähnlichen Apparaten wird das Kochen auf Korn von Milchzucker, Aluminiumsulfat, Kupfersulfat u. dgl. vorgenommen. Immer müssen die Kornkocher (meistens Vakuumverdampfer) mit möglichst tiefliegender, nirgends aus der Flüssigkeit während der Kornbildung herausragender Heizfläche (vom „Kornfuß“ muß die Heizfläche bedeckt sein) ausgestattet sein, die reichlich bemessen, aber doch so angeordnet ist, daß sie den freien Umlauf der Füllung, des Krystallbreies, nicht hindert, so daß alle Teile ständig an der Bewegung teilnehmen können. Stellen, an denen sich Salz ablagern könnte, sind zur Verhinderung entsprechend abzuschrägen. Nach jedem Sud ist der Kocher vollständig zu säubern, alles zurückgebliebene Korn aufzulösen und auszudämpfen und so für Keimfreiheit zu sorgen, sonst gibt es ungleiche Krystalle und schlechte Sude. Entstandenes Feinkorn löst man durch vorsichtige Verdünnung auf, indem man sich die erwähnte Tatsache zunutze macht, daß kleine Krystalle sich schneller lösen als große, also bald verschwinden. Bei nachfolgender vorsichtiger Übersättigung durch weitere Abdampfung wird dann das gelöste Krystallat der kleinen Krystalle an die großen zur Abscheidung

gebracht, indem diese wachsen. Auf diese Weise kann man ziemlich große Krystalle in geeigneten Lösungen ziehen. In der Kaliindustrie erfolgt die Eindampfung nicht bis zur Krystallausscheidung des Kaliumchlorids, sondern nur des Kochsalzes, das als sog. Bühnensalz (s. Bd. VI, 315) ausfällt, sich in Ausfüllgefäßen sammelt und zeitweise abgelassen wird. Die eingedickte und schon teilweise somit vom Kochsalz befreite Chlorkaliumlauge wird in Krystallisationsapparaten auskrystallisiert. Eine ähnliche Aussalzung von Kochsalz findet bei der Eindampfung der elektrolytisch gewonnenen Natronlauge (s. d.) statt, die in dort abgebildeten Verdampfern für „salzausscheidende Laugen" eingedampft werden. Solche Verdampfer sind für Laugen mit aussalzender Wirkung nur dann verwendbar, wenn so dünne Laugen dem Verdampfer zugeführt werden, daß durch entsprechende Führung des Betriebes stets vor Beginn eines neuen Sudes die gebildeten Krusten wieder aufgelöst werden können. Gesättigte Laugen kann man nur in den seltensten Fällen in solchen Verdampfern ununterbrochen eindampfen; denn Krystalle werden da fast augenblicklich nach dem Abdampfen auch nur kleiner Mengen Wasser abgeschieden; es ist nicht, wie z. B. bei Zuckersäften, eine größere Übersättigung hierzu erforderlich. Wird die Lauge in den Heizrohren eines gewöhnlichen Verdampfapparates erwärmt, so tritt Verdampfung schon im Innern des Rohres ein, der eine sofortige Ausscheidung von Krystallen folgt, die sich an rauhen Stellen oder solchen mit geringerer Flüssigkeitsströmung sofort ansetzen und weiterkrystallisieren. Um das Verdampfen in den Heizrohren zu vermeiden, hat man die Heizkörper tief unter den eigentlichen Heizraum gelegt (*E. P.* 12744 [1893]; *D. R. P.* 90071 [1896]); dann sind wohl die Heizkörper vor Auskrystallisationen geschützt, dafür aber entsteht eine umso größere Inkrustation in dem Verbindungsrohr, welches die erwärmte Lauge zurück in den Verdampfer leitet. Bei der Verdampfung von Kochsalzlösungen in Vakuumapparaten erhält man ein schweres würfelförmiges Salz, während in offenen Eindampfpfannen an der Oberfläche leichtes schalenartiges Salz entsteht (E. GERSTNER, *D. R. P.* 236373 [1908]) (s. Natriumchlorid).

Krystallisation durch Abkühlung gesättigter Lösungen.

Die durch Abkühlung zur Auskrystallisation zu bringenden gesättigten Lösungen können durch Auflösen der Rohstoffe oder Eindampfen der Dünnlaugen entstanden sein. Nur selten entstehen bei chemischen Umwandlungen heiß gesättigte Lösungen, die ohne weiteres zur Krystallisation gebracht werden können. Das Abkühlen kann wiederum durch natürliche Kühlwirkung der Außenluft oder durch künstliche Kühlung mit bewegter Luft, Kühlwasser, Kältemischungen u. dgl. oder durch Erzeugung von Luftleere erfolgen. Die Temperaturgrenzen, zwischen denen die Krystallisation erfolgen soll, wird man den jeweiligen Verhältnissen anpassen müssen. Es ist hierbei die Wärme abzuführen, die notwendig ist, um die Lösung von der Eintrittstemperatur auf die gewünschte Kühltemperatur zu bringen, und außerdem die freiwerdende Krystallisationswärme (die gebundene Lösungswärme), die im Gegensatz zur Krystallisation durch Verdampfung hier nicht Wärme sparend, sondern den Aufwand an Kühlmitteln erhöhend und auch störend beim glatten Verlauf wirken kann (nach WULFFS Thermolinien, Abb. 302).

Eine gesättigte Kaliumbromidlösung, die mit 90° in die Krystallisationseinrichtung eintritt, enthält in 100 *g* Wasser etwa 101 *g* *KBr* gelöst. Soll die Lösung auf 20° abgekühlt werden, dann können in 100 *g* Wasser nur noch 66 *g* gelöst bleiben (s. Abb. 303), und 101 – 66 = 35 *g* *KBr* müßten auskrystallisieren. Ist die spezifische Wärme des *KBr* 0,113, die des Lösungswassers 1,0 und beträgt die Krystallisationswärme (negative Lösungswärme) 42 *Kcal.* für 1 *kg* *KBr*, dann stellt sich der Wärmeaufwand wie folgt ein:

0,100 *kg* Wasser von 90° auf 20° abkühlen	$0,1 \cdot 1,0 \times (90-20)$	= 7,0 *Kcal.*
0,101 „ *KBr* „ 90° „ 20° „	$0,101 \cdot 0,113\ (90-20)$	= 0,8 „
Krystallisationswärme für 0,101 – 0,066 = 0,035 *kg* ausfallendes *KBr*	$0,035 \cdot 42$	= 1,47 „
Insgesamt sind abzuführen		9,27 *Kcal.* für
0,035 *kg* *KBr* oder für 1 *kg*	$\frac{9,27}{0,035}$	= 265 *Kcal.*

Wollte man diese Wärme z. B. durch Kühlwasser abführen und sollte der Temperaturunterschied zwischen diesem und der Lösung ständig 5° betragen (also anfangs mit 90 – 5 = 85° und zum Ende mit 20 – 5 = 15° ablaufen), so wären für 1 *kg* Salz 265 : 5 = 53 *l* Kühlwasser aufzuwenden.

Wird die heiß gesättigte Lauge in einen geschlossenen Apparat eingeführt und nun allmählich Luftleere erzeugt, dann wird die Flüssigkeitswärme und die freiwerdende Krystallisationswärme benutzt, um einen Teil des Lösungsmittels in Dampf zu verwandeln. Die Wärme wird somit nutzbar für die Eindampfung gemacht, wobei gleichzeitig mehr Salz ausfällt, als bei der einfachen Abkühlung der Fall ist.

Erfolgt die Krystallisation in stillstehenden Gefäßen, ohne bewegenden Einfluß von außen durch Rührer od. dgl., so spricht man von einer Krystallisation in Ruhe. Die Krystallisation in Ruhe, früher allgemein üblich, jetzt nur noch für Salze von besonderen Krystallisationseigenschaften und solchen, die nur in geringer Menge hergestellt werden, in Anwendung, erfolgt in stehenden Gefäßen der verschiedensten Form. Als Baustoff wird immer der gewählt, den die Laugen nicht angreifen, der die Krystalle nicht verunreinigt, eine genügende Lebensdauer und Handlichkeit sichert.

Salze höchster Reinheit werden meistens in Steinzeug- oder Porzellanschalen auskrystallisiert, z. B. durch natürliche Luftkühlung nach Abb. 306. Die eingelegten Ankrystallisierstangen *a* sind ebenfalls aus Steinzeug. Will man große Krystalle gewinnen, dann darf die Abkühlung nicht schneller erfolgen, als die Ankrystallisation geschieht, weil sonst zu stark übersättigte Lösungen entstehen, die zur Feinkornbildung Veranlassung geben. In solchen Steinzeugschalen oder sehr gut isolierten Bottichen kühlen die Laugen langsamer und gleichmäßiger ab als z. B. in solchen aus Metallen, so daß schwer krystallisierende Salze trotzdem zur guten Krystallbildung gebracht werden können (s. Bleiacetat, Bd. **IV**, 671).

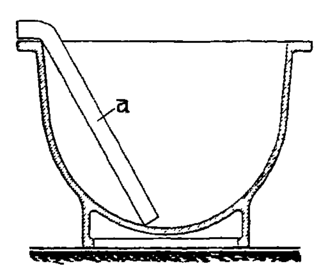


Abb. 306. Krystallisierschale mit Krystallisierstange der *D. T. S.*, Charlottenburg.

In anderen Fällen genügt auch dies nicht, sondern die Temperaturen müssen in geschlossenen Räumen durch Heizung oder Kühlung genau den Fortschritten der Krystallisation angepaßt werden. Ein Beispiel hierfür ist die Erzeugung von Fadenkandis (s. *D. R. P.* 35116, 38678). Die Fadenkrystalle, als geschlossene Krystalldruse, mit allseitig sichtbaren Krystallen werden im Handel besser bewertet als die Seiten- und Bodenkrystalle, von denen die ersteren auf der einen Seite noch die Wandform zeigen und die letzteren durch sich absetzende Unreinigkeiten besonders leiden. Man sucht deshalb ihre Bildung möglichst zu vermindern.

Einen gewissen Einfluß wird die Lage der Wände auf das Ansetzen der Krystalle wohl ausüben, besonders wenn dadurch die Ablagerung von Krystallen vermieden wird; aber noch wichtiger ist, die Wände möglichst glatt zu erhalten, sei es durch Lack-, Zinn-, Emailleüberzug od. dgl. Je rauher die Wände sind, umsomehr wirken sie als Anregepunkte gegenüber den rauhen Fäden; umso früher und umsomehr Krystallat wird sich an den rauhen Wänden abscheiden (s. auch S. 832). Im Gegensatz hierzu, wo man Wand- und Bodenkrystalle in möglichst geringer Menge wünscht, steht in manchen Fällen der Wunsch, recht schnell und reichlich solche Krystalle zu bilden. Dann werden z. B. die Innenwände der Steinzeuggefäße künstlich aufgerauht.

In vielen Fällen aber genügt die natürliche Abkühlung an der Luft in offenen Gefäßen, wobei die eintretende Verdunstung dann noch günstig wirkt, wenn die Schwimmkrystalle und Deckenkrusten nicht unerwünscht sind. Andernfalls muß man die Abdunstung durch Abdecken mit Holz u. dgl. verhindern.

Offene schmiedeeiserne Kästen, in großen luftigen Hallen oft ohne jede Seitenwände aufgestellt, wurden früher und auch noch jetzt zur Auskrystallisation der Kaliumchloridlaugen (s. Bd. **VI**, 315) verwendet.

Die Herstellung des Karlsbader Sprudelsalzes ist ein Beispiel für die Krystallisation in der Ruhe. Deren erste Anfänge kann man bis zum Jahre 1708 verfolgen.

Das von dem Sprudel kommende heiße Quellwasser wird der Quellsalzanlage durch Pumpen zugeführt und in schmiedeeisernen Wärmern durch Dampf erhitzt. Dadurch entweicht das Kohlendioxyd. Calciumcarbonat und Schlamm fallen aus und setzen sich teilweise an den Röhren des Vorwärmers als Sprudelstein ab. Tägliche Rohrreinigung ist deshalb notwendig. Wie aus der schematischen Abb. 307 ersichtlich, wird das vorgereinigte Sprudelwasser einem Sammelbehälter zugeführt. Von diesem läuft es durch einen Vorwärmer und weiter in eine Vierkörper-Verdampfanlage. Diese besteht aus Schmiedeeisen. Die Temperatur im ersten Verdampfer beträgt etwa 104°, im vierten Körper etwa 60°. Die abgehenden Brüdendämpfe wärmen das zulaufende Sprudelwasser vor, ehe der Rest zur Kondensation geht. Aus dem Verdampfer wird die Lauge mit einem Salzgehalt von etwa 30% abgezogen, einem Hochbehälter zugeführt, durch ein Tuchfilter gepreßt und dann in die Krystallisiergefäße abgelassen. Ein Teil wird in schmiedeeiserne große Pfannen von 3 *m* Länge, 1,5 *m* Breite und 300 *mm* Höhe abgelassen, der andere in kleine Emailleschalen von 300 × 600 *mm* Grundfläche und 100 *mm* Höhe. In diesen emaillierten Schalen krystallisiert gutes Salz in besonderen Stuben innerhalb 2–3 Tagen. Die zurückbleibende Mutterlauge wird unmittelbar zum Baden verwendet, nur ein kleiner Teil wird eingedampft und weiter verkauft. Das unreine Krystallsalz wird in einem schmiedeeisernen Schmelzkessel mit Dampfschlangen aufgelöst, über Tuchfilter geleitet und wiederum auf Emailleschalen zur Krystallisation gebracht.

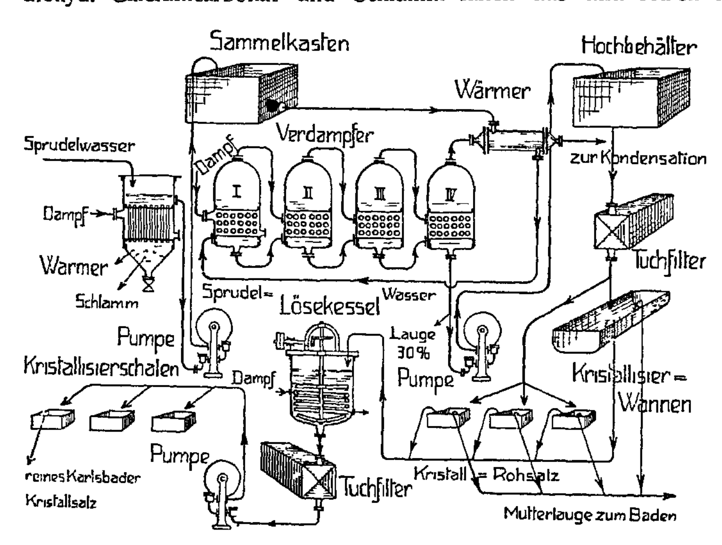


Abb. 307. Karlsbader Krystallisieranlage.

Von 1882 an wird auch ein pulverformiges Sprudelsalz auf einem Dünnschicht-Walzentrockner (s. Trockenapparate) dargestellt, welches sämtliche wasserlöslichen Bestandteile des Sprudelwassers enthält. – Die in Abb. 304 dargestellte Abdampfkrystallisierschale kann auch zur schnelleren Abkühlung durch Wasser verwendet werden. Dann wird durch den unteren Hahn *d* entsprechend temperiertes Wasser zugeführt, das durch den Stutzen *c* ablauft.

Um die Kühlwirkung in den Kästen zu erhöhen, hängt G. SCHICHT, Wien, nach dem *D. R. P.* 182 299 [1905] und 184 228 dünnwandige, taschenartig gestaltete Zellen in größerer Zahl nebeneinander, in deren Innern eine Kühlflüssigkeit (Wasser) zirkuliert, zum Zweck, an der Außenwand der Zellen eine rasche Bildung von Krystallen zu erzielen, welche durch Ausheben der Zellen selbst aus der Lösung entfernt werden können.

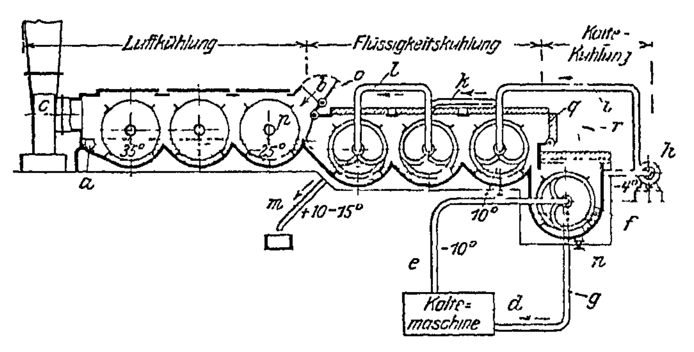


Abb. 308. Krystallisationsvorrichtung nach *D. R. P.* 415 904 der MASCHINENBAU A. G. BALCKE, Bochum.

Kaskaden-Ringkühler mit Schaber s. *D. R. P.* 426 734 [1924]. – Krystallisiertrommel mit innerem Abstreifer s. *D. R. P.* 394 050 [1923]. – Ein Doppelgefäß zum Lösen (durch Erwärmen) und Kühlen beschreibt DANNEEL (*Chem. Apparatur* **1927**, 193).

Das *D. R. P.* 415 904 [1921] der MASCHINENBAU A. G. BALCKE, Abb. 308, beschreibt eine Vereinigung von Scheibenluftkühler, Flüssigkeitsoberflächenzwischenkühler und Flüssigkeitstiefkühler. Die zu verarbeitende Lauge tritt bei *a* mit einer Temperatur von etwa 35° in einen Scheibenzellenkühler ein. Durch die Öffnung *b* wird mit Hilfe des Ventilators *c* Kühlluft angesaugt, so daß in der letzten Zelle die Lauge auf etwa 25° herabgekühlt ist. Die Lauge tritt dann in eine Zellenkühlvorrichtung. Durch die hohlen Kühlkörper wird die auf niedrigste Temperatur, beispielsweise minus 4°, gekühlte Lauge gedrückt, so daß hier die Lauge von etwa 25° auf 10° herabkühlt. Mit dieser Temperatur fällt die Lauge schließlich in die dritte Stufe der Kältemaschinenkühlung durch Kühlkörper *f*, der sein

Kühlmittel von der Kältemaschine *d* erhält, das durch die Leitungen *e* und *g* umläuft. Die hier ausgeschiedenen Krystalle werden durch den Ablaßstutzen *n* abgezogen. Pumpe *h* saugt die kalte Lauge ab und drückt sie durch *i* zum letzten Flüssigkeitskörper, von wo sie durch die Leitungen *k* und *l* zu den weiteren Kühlkörpern gelangt, um schließlich durch die Leitung *m*, auf etwa 10–15° zurückerwärmt, abgezogen zu werden. Bei höherer Lufttemperatur wird durch entsprechende Stellung der Klappen *o*, *p* und *q* die Luft über den Flüssigkeitskühler angesaugt.

Krystallisation mit durchlaufender Lauge.

In den Krystallisierkästen stehen Lauge und Krystalle still; nur durch Diffusion findet ein Ausgleich der an den Krystallen abnehmenden Sättigung statt. J. BOCK (*D. R. P.* 112 990 [1899]) kam zuerst auf die Idee, die Krystalle wohl an den Wänden und am Boden sich ansetzen zu lassen, aber die Lauge weiterzubewegen. Sein Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß er zum Zweck der Gewinnung von Krystallkonglomeraten die auskrystallisierende Lösung durch ein unbewegtes Krystallisierbett leitete. Die Abb. 309 zeigt eine solche Konglomeratrinne, in die am rechten, hinteren Ende die gesättigte Lösung eingeführt wird, langsam durch die Rinne sich bewegt und am vorderen, einstellbaren Überlauf austritt. Es bilden sich dann Drusen und zusammengewachsene grobstückige Krystallkonglomerate, wie sie bisher in den Kästen gewonnen wurden, deshalb üblich sind und vom Handel häufig gewünscht werden. Durch die Bewegung der Lauge wird eine wesentliche Verbesserung in der Zusammensetzung der Krystalle erreicht. Dies hängt mit der gleichmäßigen Temperatur zusammen, bei der die Krystalle in der Rinne wachsen, die durch die fortwährende Rückführung bzw. Neuzuführung der Lauge, wie bei der Abb. 301 beschrieben, erreicht wird. Im Gegensatz dazu wird die Temperatur in den sich abkühlenden Kästen immer geringer. Diese Änderung beeinflußte die Form und Güte der Krystalle. Die zuerst in der Kastenwand bei hoher Temperatur gebildeten Krystalle werden ganz anderen Charakter haben als die aufgewachsenen Schlußschichten bei der kalten Endtemperatur. Dagegen kann bei der Konglomeratrinne die als günstig erkannte Temperaturgrenze, die z. B. bei Borax zwischen 60 und 35° liegt, dauernd gleichmäßig aufrechterhalten werden, so daß Drusen von beliebiger Dicke mit lang ausgebildeten Krystallen und doch durchgängig gleichmäßiger Güte erzeugt werden. Deshalb ist es auch nur mit solchen BOCKschen Rinnen möglich, klar löslichen Borax (entsprechend den Vorschriften der Pharmakopöe) zu erzielen, ohne daß dieser durch Gries (s. Borax, Bd. II, 550) verunreinigt ist, weil dieser in besonderem Kaltrührer (S. 826) als prismatischer Borax zur Auskrystallisation gebracht wird.

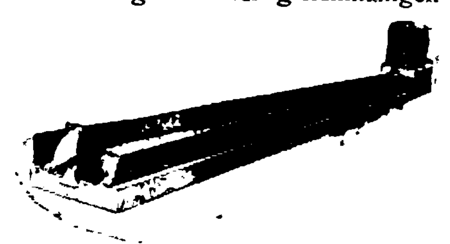


Abb. 309. Konglomeratrinne der EMIL PASSBURG & B. BLOCK G. M. B. H., Berlin-Charlottenburg.

FR. CROTOGINO, Empelde bei Hannover (*D. R. P.* 286 085 [1913]), schaltet mehrere abgedeckte Kästen so hintereinander, daß die Lauge von einem zum andern Kasten läuft, während über die Oberfläche ein Luftstrom mit 3–4 *m*/Sek. Geschwindigkeit durch einen Ventilator geleitet wird.

Der Laugenkühler (*D. R. P.* 244 361 [1911] von FRIED. KRUPP A.-G. GRUSONWERK, Magdeburg) besteht im wesentlichen aus einem nach unten zu abgeschrägten, schmiedeeisernen Trog, der durch Scheidewände in Abteile eingeteilt ist. In jedem Abteil ist eine Anzahl schmiedeeiserner, miteinander verbundener Kühlzellen eingehängt. Am Boden des Troges ist eine Förderschnecke eingebaut, die das auskrystallisierte und von den Kühlzellen von Hand abgestoßene Salz nach einem Becherwerk fördert, dessen gelochte Becher es aus der Lauge heben und es entweder zur Deckstation fördern oder es in Förderwagen od. dgl. auswerfen.

Das in diesen wasserdurchflossenen Kühlzellen gewonnene Salz läßt sich nur mit Nachteil decken, da das zu gewinnende Salz (z. B. Kaliumchlorid) mit dem auszudeckenden Salz (z. B. Natriumchlorid) gleichmäßig durchwachsen ist und demzufolge bei dem Ausdecken des letzteren das erstere in erheblichem Maße wieder gelöst wird. Ferner läßt die Wirkung der Kühlflüssigkeit mit dem Stärkerwerden der sich auf den Wänden der Kühlzellen bildenden Salzkruste schnell nach.

Man versuchte diesen Übelständen durch Rieselung zu begegnen, um auch gleichzeitig an Platz zu sparen. JOHANSON, Sondershausen (*D. R. P.* 226 452 [1909]), ließ die Salzlösung in dünner Schicht gegen die Wand eines aufrecht stehenden, sich drehenden, doppelwandigen Kühlzylinders leiten.

Nach SAUERBREY (*D. R. P.* 257 685 [1913]) soll nun das Auskrystallisieren von Salzlösungen dadurch herbeigeführt werden, daß man die Salzlösung über ein System langer Blechtafeln, welches in einem Turm angeordnet ist, rieseln läßt und dabei mittels den Turm dauernd durchstreichender atmosphärischer Luft zur Krystallisation bringt, deren Krystalle die Bleche inkrustieren, während die so krystallbefreite Lauge von den Blechtafeln abfließt. Hat die Salzschicht eine gewisse Dicke erreicht, so wird sie entfernt. Es macht sich bei den senkrechten Rieselplatten eine ganz eigenartige Bildung von Querdämmen bemerkbar, die unregelmaßige Berieselung bewirken. Die Apparatur wird leichter bedienbar, wenn die Plattengruppen, nahezu horizontal liegend statt hängend angeordnet, mit einem Blechgehäuse umschlossen werden und wenn zur Kühlung der in dünner Schicht auf die Platten gelassenen Salzlösung mittels eines Ventilators atmosphärische Luft durch das Gehäuse bzw. die Zwischenräume der Platten gedrückt wird (SAUERBREY, *D. R. P.* 271 246 [1914]). Über weitere Krystallisationsapparate s. Kaliindustrie, Bd. VI, 315.

Teilweise backen die Krystalle zusammen, Lauge einschließend. – Zerstäubungsturm nach *D. R. P.* 446 087 [1924]; Rieselturm *D. R. P.* 414 139 [1922].

Kaltrührer.

Während bei den bisher beschriebenen Einrichtungen trotz des Wunsches, die Krystallisation an und für sich zu beschleunigen, immer mehr oder weniger das Bestreben herrscht, die Krystallisation doch so zu führen, daß die Ausbildung möglichst großer Krystalle ungestört vor sich gehen kann, gibt es Laugen, bei denen hierauf keine Rücksicht zu nehmen ist, sondern lediglich das Bestreben vorherrscht, die Laugen schnell abzukühlen und das Krystallgut zur Abscheidung zu bringen. Dies ist überall dort zulässig, wo auf grobes Korn vom Handel kein Wert gelegt wird, wo sich Feinkorn ohne Schwierigkeiten weiter verarbeiten läßt, wo es schließlich sowieso nach der Trennung von der Mutterlauge wieder aufgelöst wird. Hierzu dienen die sog. Kaltrührer, in denen durch Rührwerke der ganze Inhalt in Bewegung gehalten wird, zwecks schneller Abführung der Wärme durch die Kühlfläche. Gleichzeitig werden die Rührwerke so durchgebildet, daß die sich ausscheidenden Krystalle von der Kühlfläche abgeschabt werden, um deren Wirkung dauernd aufrechtzuerhalten. Je nachdem dann das Rührwerk langsamer oder schneller läuft, die Kühlung schwächer oder stärker zur Wirkung gebracht wird, wird man gröberes oder schlammiges Korn erhalten. Die Abb. 310 zeigt das Innere eines solchen Kaltrührers.

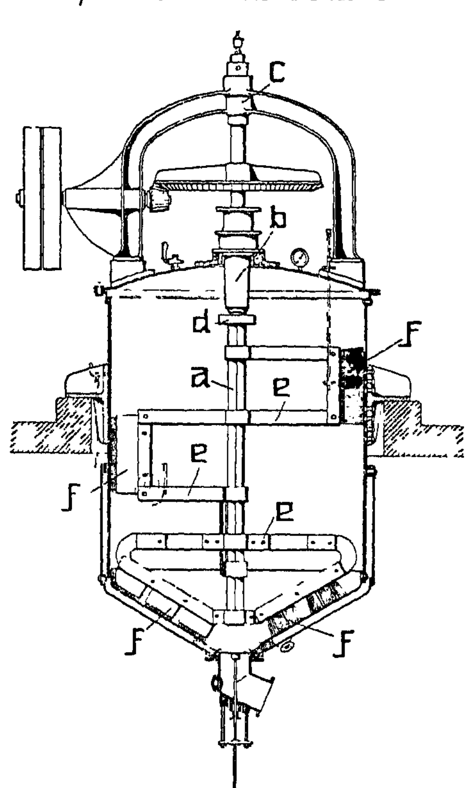


Abb. 310. Kaltrührer der EMIL PASSBURG & B. BLOCK G. M. B. H., Berlin-Charlottenburg.

Die kräftige Welle *a* ist nur oben im Deckel bei *b* und im Hängelager *c* geführt, um das stets zu Störungen Veranlassung gebende untere Spurlager zu vermeiden, welches unzugänglich und der Einwirkung der Lauge ausgesetzt ist. Durch besondere Fangteller wird die Verunreinigung der Füllung durch Schmieröl verhindert. An der Welle *a* sind Rührarme *e* befestigt, die Bürsten tragen, um die Krystalle von der Kühlfläche vollständig zu entfernen; dies ist mit Rührarmen allein nicht möglich, denn diese bleiben immer etwas von der Kühlfläche entfernt und gestatten den den Wärmedurchgang behindernden Salzansatz.

Meistens wird in die Kaltrührer gleichzeitig die ganze heiße gesättigte Menge Lauge eingefüllt und dann unter Rühren gekühlt, wobei sich ständig neues Feinkorn bildet. Der im Bd. V, 122, beschriebene Linsenverdampfer von CHEVALLIER wird häufig auch als Kaltrührer verwendet, indem das Kühlwasser, der Lauge entgegen, durch die Linsen geleitet wird.

Bei manchen Laugen genügt die Abkühlung, bis sie annähernd auf die gewöhnliche Kühlwassertemperatur gebracht ist, nicht, um eine befriedigende Menge

Krystallat abzuscheiden. Man muß tiefer abkühlen. Bei einigen Fabriklaugen gestatten die Lösungsverhältnisse überhaupt erst bei tieferen Temperaturen eine größere krystallinische Ausscheidung der zu trennenden Salze.

Die Abb. 311 zeigt eine Nachkühlanlage für Kaliumchloratlauge. In dieser werden 3000 *kg* Lauge von + 20° auf − 10° abgekühlt, wobei noch etwa 200 *kg* Kaliumchlorat zur Ausfällung gebracht werden. Der Ammoniakkompressor *A* verdichtet in bekannter Weise das Ammoniakgas, drückt es in den Schlangenkondensator *B*, in welchem das Ammoniak unter einer Spannung von 8 *Atm.* durch Kühlwasser von 15° verflüssigt wird. Das flüssige Ammoniak wird durch ein Regulierventil in den Schlangen *C* des Krystallisierkühlers *D* wieder verdampft. Durch die Verdampfung nimmt das Ammoniak Wärme aus der im Kühler befindlichen Lauge auf. Das verdampfende Ammoniak geht durch die Leitung *E* wieder zurück zum Kompressor. Durch die Abkühlung der Lauge in dem Kühler *D* wird Salz zur Ausscheidung gebracht, welches sich in der Hauptsache an den Kühlschlangen *C* absetzt. Bürsten, welche verstellbar an den Rührarmen des Rührwerks angebracht sind, streifen das Salz immer wieder ab und erhalten die Kühlwirkung der Kühlschlange *C*. Das ausgeschiedene Krystallsalz sinkt in der Lauge nach unten, sammelt sich im Konus des Kühlers an und wird durch ein Schnellschlußventil *G* in die Nutsche *O* entleert. Bei dieser Arbeitsweise würden etwa 6000 *W. E.* stündlich von der Kühlanlage aufzubringen sein. Um dies zu vermindern, ist die Einrichtung so getroffen, daß die den Krystallisierkühler *D* bei *H* verlassende Lauge in den Mantel eines zweiten Krystallisierkühlers *J* unten eingeführt wird, indem sie die Frischlauge, die mit + 20° bei *K* eintritt, vorkühlt. Die mit − 10° bei *H* eintretende Lauge gibt hierbei ihre Kälte so weit ab, daß sie mit + 5° den Kühler *J* bei *N* verläßt, dagegen die Frischlauge, von + 20° auf + 5° vorgekühlt, durch *M* oben in den Kühler *D* eintritt. Das sich hierbei ausscheidende Salz wird ebenfalls durch ein mit Bürsten besetztes Rührwerk von der Kühlfläche des Kühlkessels *J* abgestreift und ebenfalls durch ein Schnellschlußventil *L* der Nutsche *O* zugeführt. Auf diese Weise wird die erforderliche Kältemenge auf die Hälfte vermindert.

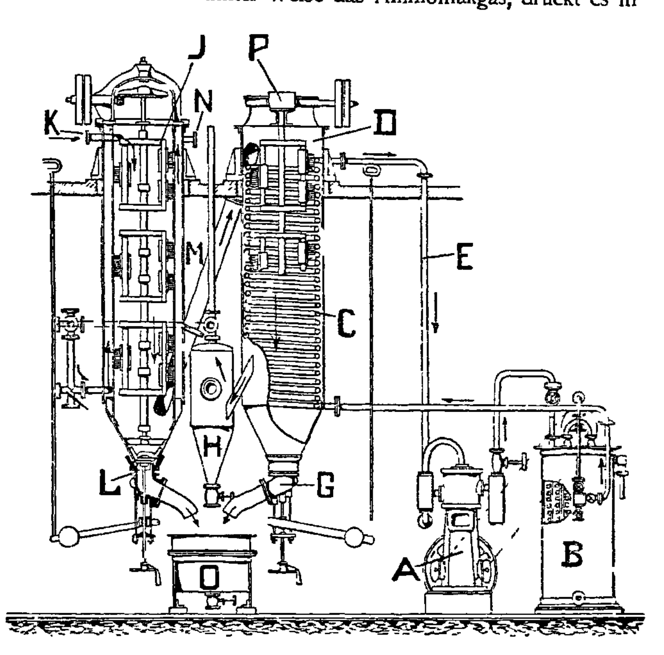


Abb. 311. Kaltrührer mit Ammoniakkühlanlage und Gegenstrom-Wärmeausgleich, zwecks Verminderung des Bedarfes an künstlicher Kälte, der EMIL PASSBURG & B. BLOCK G. M. B. H., Berlin-Charlottenburg.

Um das Absetzen der Krystalle an der Kühlfläche zu verhindern, schaltet die GES. F. LINDES EISMASCH., *D. R. P.* 430 077 [1924], einen Zylinder ein, der die Kälte mittelbar überträgt. Eine besondere Ausgestaltung für Glaubersalz zeigt das *D. R. P.* 412 968 [1924].

Krystallisation in Bewegung.

Bei den bisher beschriebenen Krystallisationsvorrichtungen ist der Vorteil, der durch die Bewegung der Krystalle selbst erzielt wird, bewußt und mit bestimmter Absicht nicht in Anwendung gebracht. WULFFS Bemühungen und Erfolge, sowohl die Lauge als auch die Krystalle in geregelte Bewegungen zu bringen, um die größtmögliche Beschleunigung der Auskrystallisation an den vorhandenen Krystallen zu erreichen unter Vermeidung von Feinkorn, wurden schon auf S. 814 geschildert. Der sich daraus ergebende BOCK-WULFFsche Krystallisator (Abb. 301, S. 815) wäre eigentlich ein Kaltrührer, wenn nicht bei ihm noch durch Regelung der Abkühlung und ev. Wiedererwärmung für gleichmäßiges Wachsen der Krystalle gesorgt würde. Typische Kaltrührer wären die sog. Sudmaischen der Zuckerfabriken nach Abb. 312, worin ohne besondere Regelung, einfach durch die natürliche, von außen wirkende Luftkühlung der auf Korn in den Vakuumkochern erzeugte Krystallbrei (die Füllmasse) auf die Schleudertemperatur abgekühlt wird. Indessen findet hier doch eine

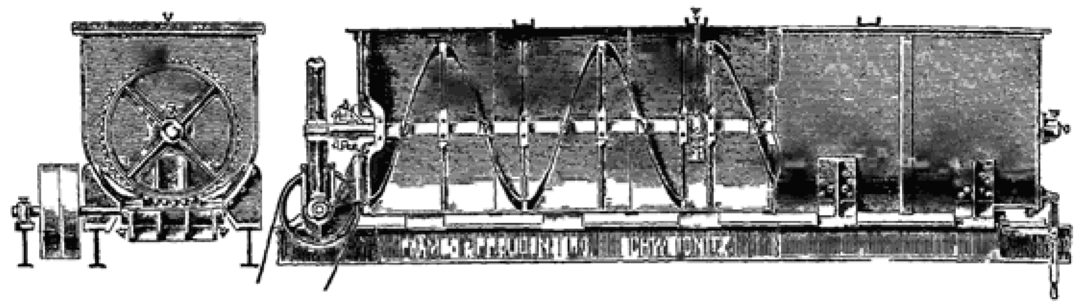


Abb 312 Sudmaische von FRÄMBS & FREUDENBERG, Schweidnitz i. Schl.

Krystallisation in Bewegung statt; denn das Rührwerk, das mit etwa 2 Umdrehungen in der Minute, also sehr langsam läuft, nimmt die Krystalle mit nach oben und sorgt für eine innige Durchmischung und weitergehende Auskrystallisation. Dies ist begründet in den geringen Unterschieden im *spez. Gew.* zwischen den Zuckerkrystallen und dem Mutterlaugesirup, so daß die Krystalle schwebend erhalten bleiben. Die auf die angegebene Weise mittels Bewegung erzielte Zuckerkrystallisation verläuft bedeutend schneller, in etwa $^1/_6-^1/_7$ der sonstigen Stehzeit in Kasten. Die erhaltenen Krystalle sind reiner, aschenärmer, und die Ausbeute ist höher.

Die klare, zielbewußte Benutzung der Krystallisation in Bewegung gelang für die chemische Technik erst mit WULFFs Krystallisierwiege (Abb. 301). Die zweckmäßigste Form der Krystallisationswiege fand BOCK (Abb. 313), und nur mit diesem WULFF-BOCKschen Apparat gelingt es — auch heute noch — klarlösliche Boraxkrystalle zu gewinnen. Schematisch ist eine solche WULFFsche Krystallisationsanlage schon in Abb. 301, S. 815 dargestellt.

Mit Hilfe der WULFF-BOCKschen Krystallisationswiegen ist es bei Anpassung der Arbeitsbedingungen, Anfangssättigung, Länge der Krystallisationsstrecke u. s. w. an die Besonderheiten der auskrystallisierenden Krystallate gelungen, nicht nur Kandis, Kaliumchromat, Glaubersalz, Soda, Natriumthiosulfat, sondern auch weiche Stoffe, wie Fuchsin, Ammonnitrat, oder spröde, wie Alaun, Kupfervitriol, Citronensäure, in großen einschlußfreien Krystallen von schönster Ausbildung im Großbetrieb zu erzielen. Alaun krystallisiert metall- und saurefrei. Aus Kupfervitriollauge, die freie Schwefelsäure enthält, scheidet die Mutterlauge einen weißen, amorphen, flockigen Schlamm ab, der bei Krystallisation in Ruhe die Krystalle verderben würde.

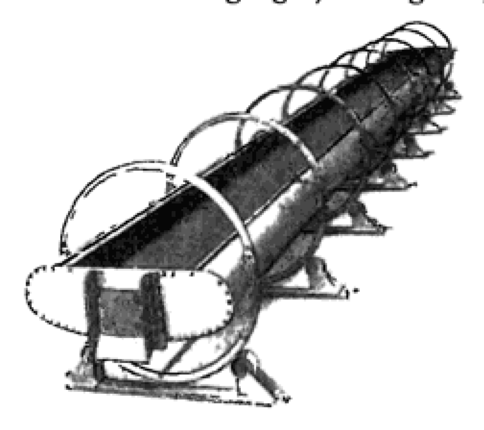


Abb 313 WULFF-BOCKsche Krystallisierwiege, E PASSBURG & B. BLOCK G. M. B H., Berlin-Charlottenburg.

Um in den Krystallisierwiegen der Durchmischung der Lösung unter sich, der Krystalle unter sich und beider untereinander in der Richtung der Längsausdehnung des Krystallisationsbehälters dauernd oder zeitweise entgegen zu wirken, werden Trennwande eingebaut (GRIFFITHS, PASSBURG, *D. R. P.* 403191 [1922]).

BOCK gab der Krystallisierwiege die richtige Querschnittsform. Ist der Querschnitt rund (Rohrrinne), dann rutschen die Krystalle einzeln auf der größten Fläche, und diese Fläche würde dann nicht wachsen. Es könnte ferner der Fall eintreten, daß die ganze Krystallmasse rutscht, wodurch ein Zusammenwachsen der Masse eintritt. Hierbei können die oberen Flächen nicht soviel Krystallat aufnehmen, wie abgeschieden wird; neue Kryställchen bilden sich und „verhageln" diese Flächen. Andererseits wachsen einige Ecken und Spitzen ungewöhnlich schnell. Die Form

ist deshalb so zu wählen, daß die Krystalle gut übereinanderkollern, aber auch nicht so stark, daß sie sich mechanisch verletzen. Hier das Richtige zu finden, ist umso schwerer, je größer die Krystalle wachsen sollen. Durch die nach innen gewölbte Form des Rinnenbodens nach Abb. 314 (*I. G., D. R. P.* 450 911 [1926]) ist es gelungen, z. B. Kaliumbichromat, Chromalaun und Bariumchlorid in besonders günstiger Form zu erhalten.



Abb. 314. Krystallisierwiege der *I. G., D. R. P.* 450 911 (Allein-Lizenz E. PASSBURG & B. BLOCK, G. M. B. H.).

V. SCHUTZE, Riga (*D. R. P.* 217 187), will die Krystallisation in den Wiegen dadurch verbessern, daß er diese mit Doppelmantel versieht, durch die eine Flüssigkeit strömt, mit deren Hilfe die Abkühlung geregelt werden soll. Diese Verteuerung hat sich durch das damit erzielte Ergebnis nicht bezahlt gemacht.

PFAUL (*D. R. P.* 421 469 [1923]) läßt die Krystallisierwiege in einem mit Wasser gefüllten Behälter schwimmen, welches gleichzeitig zur Kühlung dient.

Das Verfahren von LAESSIG (*D. R. P.* 200 533 [1907]) benutzt zur Krystallisation in Bewegung als Bewegungsmittel die Ortsveränderung der krystallisierenden Lösung.

Das *D. R. P.* 190 613 will wohlausgebildete, fadenlose Krystalle dadurch erzielen, daß in der Nährflüssigkeit auf eigenartig angebrachten Sieben Mutterkrystalle durch Auf- und Abbewegung der Siebe bewegt werden und dabei wachsen.

MELCHER, Ürdingen, erzeugte fadenlose Kandiskrystalle nach den *D. R. P.* 212 589, 228 695 und 239 906, indem er in geschlossenen Gefäßen für innigen Umlauf der Lösungen und Bewegung der Anregekrystalle sorgt. So besonders nach *D. R. P.* 228 695, indem er die Krystalle in einem eckigen Siebkäfig langsam in der Nährlösung umlaufen läßt.

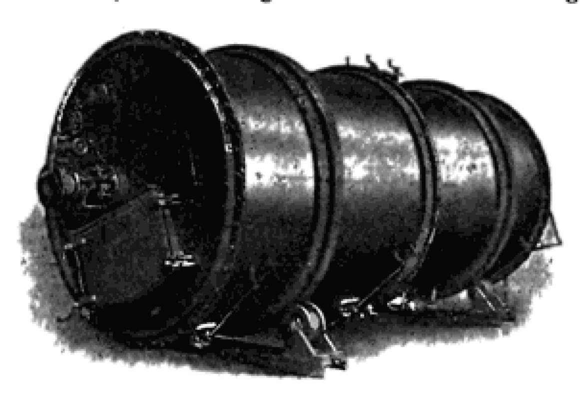


Abb. 315. BOCKscher Vakuumkrystallisator der EMIL PASSBURG & B. BLOCK G. M. B. H., Berlin-Charlottenburg.

SCHÜTZE (*E. P.* 3972 [1905]) schloß die WULFF-BOCKsche Wiege vollkommen und setzte sie unter Luftleere, um auch durch Verdampfung eine weitere Auskrystallisation zu erreichen.

Weiter gelang es BOCK zuerst, für Kandis die richtige Form und den sachgemäßen Betrieb zu finden, um die Krystallisierwiegen unter Luftleere benutzen zu können. Deren Anwendung ist deshalb nützlich, weil bei der Krystallisierwiege wie bei der Konglomeratrinne immer eine gewisse Temperaturgrenze die gewünschten Ergebnisse zeitigt, die Lauge also immer wieder zurückgeführt werden muß, um vorher in besonderen Einrichtungen erhitzt und gesättigt zu werden. Würde man die Aufrechterhaltung der Sättigung durch Abdampfung des Lösungsmittels erreichen, dann wäre ein ungestörterer und billigerer Betrieb zu erzielen. Tatsächlich ist dies, wie bei den Kornkochern, auch hier möglich für die Ausbildung großer Krystalle. Die Abb. 315 zeigt einen solchen BOCKschen Vakuumkrystallisator.





Abb. 316. Ferrocyankaliumkrystalle in natürlicher Größe im BOCKschen Vakuumkrystallisator (Abb. 315) hergestellt.

Die Abb. 316 zeigt Kaliumferrocyanidkrystalle in natürlicher Größe, die mittels des BOCKschen Apparats hergestellt sind. Man sieht, daß jeder Krystall ein einzelnes Individuum für sich ist, ohne daß sie gegenseitig zusammenbacken. Dies wird durch die bei der Krystallisation eingehaltene Arbeitsweise erreicht.

BOCK geht nach *D. R. P.* 199 936 von den Erwägungen aus, daß, nachdem die Verdampfung der Lösung mittels Heißdampfs bis zur Kornbildung fortgeschritten ist, durch Dampf die Wärmeübertragung zu lebhaft ist, so daß die Verdampfung örtlich – an den Heizstellen – zu schnell wird, wodurch das sich ausscheidende Krystallat wenigstens zum Teil zu Neubildung von Krystallen Anlaß gibt, namentlich wenn die Lösungen unreiner sind. Dieser Übelstand der plötzlichen örtlichen Überheizung wird nur dadurch vermieden, daß an Stelle von Dampf in das Heizsystem des Krystallisators eine Flüssigkeit eingeführt wird von solcher Menge und Temperatur, daß die von ihr auf die

Lösung übertragene Wärme dem Krystallisationsvermögen der verdampfenden Lösung entspricht. Es findet hierdurch eine allmähliche, gleichmäßige Wasserentziehung aus der gesamten Masse statt. Als Heizflüssigkeit können Wasser, Öl, Salzlösungen u. s. w. zur Verwendung gelangen; den Grad der Einwirkung kann man entweder durch die Menge oder die Temperatur der Heizflüssigkeit erreichen.

Als zweckmäßiges Mittel für die Unterstützung der Bewegung hat sich die Bildung von Dampf in der auszukrystallisierenden Lösung bewährt. Dieser Dampf wird (*D. R. P.* 219 749 [1906] von J. BOCK) unmittelbar nach seinem Austritt aus dem Krystallisator in einem Oberflächenkondensator verdichtet und das erhaltene Kondensat in stetigem Arbeitsgang ganz oder teilweise in die kochende Lösung zurücklaufen gelassen. Hierdurch kann in dieser letzteren wohl eine lebhafte Bewegung durch Dampfentwicklung stattfinden, ohne daß jedoch die Übersättigung der Losung eine zu große, der Bildung großer, wohlausgebildeter Krystalle schädliche Höhe erreicht. Durch die geringere oder größere Menge des aus dem Kreislauf als Kondensat abgeschiedenen Dampfes ist man in der Lage, die Wachstumsgeschwindigkeit der Krystalle einstellen und voll ausnutzen zu können. Die durch die Entwicklung des Dampfes hervorgebrachte Bewegung der auszukrystallisierenden Lösung kann noch durch Schaukeln oder Bewegen des Kochers erhöht werden. Die Arbeit wurde ferner durch BOCK (*D. R. P.* 222 830 [1910]) dadurch verbessert, daß man in dem in die Lösung zurückzuführenden Kondensat diejenige Stoffmenge auflöst, die das Wachstum der Krystalle bewirken soll.

Will man das Wachsen der Krystalle ihrer Wachstumgeschwindigkeit anpassen und eine bestimmte Menge an Krystallat in der Zeiteinheit an den Krystallen abscheiden, so ist es notwendig, aus der krystallisierenden Lösung eine solche Menge an Lösungsmittel abzuführen, wie mit der Nährlösung zu gleicher Zeit eingebracht worden ist. Deshalb wird das aus der krystallisierenden Masse verdampfte Lösungsmittel als Kondensat gemessen oder gewogen (J. BOCK, *D. R. P.* 226 217 [1910]) und in derselben Zeiteinheit die gleiche Menge Lösungsmittel in den Krystallisationsapparat eingeführt, in welcher diejenige Menge Stoff gelöst ist, welche die Krystalle in der Zeiteinheit aufnehmen sollen. Die Wachtstumsgeschwindigkeit der Krystalle wird zuvor durch einen besonderen Versuch ermittelt.

Weiter wird bei dieser Krystallisieranlage unter Vakuum gekocht (BOCK, *D. R. P.* 231 488 [1911]), indem durch Versuche zunächst das Konzentrationsoptimum des Wachstums der Krystalle festgestellt und dann der Druck bzw. die Luftleere derart geregelt wird, daß bei der dem Konzentrationsoptimum entsprechenden Temperatur die zu krystallisierende Flüssigkeit kocht. Die Anwendung des Vakuums schafft die Möglichkeit, die beste Temperatur für die Krystallisation der verschiedenen zu krystallisierenden Stoffe andauernd anzuwenden und aufrechtzuerhalten, durch die Veränderung des Luftdrucks, den man über der kochenden Lösung möglichst gleichmäßig erhält. Vakuumkrystallisatoren finden auch zur Umkrystallisation von Feinchemikalien Anwendung. Bei großen und weichen Krystallen hat sich gezeigt, daß in den Krystallisatoren mit wiegender Bewegung die Krystalle bei zu großem Wiegehub zu schnell nach der jeweilig tieferen Seite gleiten, wobei sie sich aneinander reiben, gegenseitig abschleifen und ihre scharfe Krystallform verlieren. Dieser Nachteil ließ sich bisher aber nicht vermeiden, weil bei einer Regelung des Wiegehubs derart, daß die Krystalle an und für sich festliegen und nur die Mutterlauge über sie hin und her läuft, die Krystalle leicht aneinander festbacken und zu Konglomeraten zusammenkrystallisieren. Diesen Übelstand beseitigt BLOCK (PASSBURG, *D. R. P.* 276 183 [1913]) dadurch, daß für gewöhnlich ein geringer Wiegehub eingehalten, dieser zeitweise aber (z. B. nach einer halben oder vollen Stunde), je nach Art des Salzes u. s. w. für kurze Zeit derart gesteigert wird, daß die Krystalle ihren Platz verlassen müssen, übereinanderkollern und sich gegenseitig umlagern. Krystalle, die schon das Bestreben hatten, zusammenzuwachsen, trennen sich hierbei wieder. Eine wesentliche Zerstörung der Krystalle durch Abscheuern tritt bei diesem, sich nach entsprechend langen Pausen wiederholenden, für den gegebenen Zeitpunkt einmaligen, größeren Wiegehub nicht ein. Die Bewegung kann so bemessen werden, daß der Boden der Wiege über den Böschungswinkel hinausbewegt oder auch die Wiege bzw. der Krystallisator einmal um seine Achse gedreht wird. Nach der Krystallisation müssen die erzeugten Krystalle aus dem Krystallisator entfernt werden und dann entweder in Schleudern oder besonderen Nutschen sowohl von der anhaftenden Lauge als auch durch Auswaschen von den den Krystallen anhaftenden Beimengungen befreit werden. BLOCK

(PASSBURG, *D. R. P.* 276 184 [1914]) vermeidet die Zwischenarbeit dadurch, daß in dem Krystallisator gleichzeitig das Abnutschen der Mutterlauge und auch das etwaige Waschen und Decken erfolgen kann. Zu dem Zweck erhält der Krystallisator eine Einrichtung zur Zuführung der Waschflüssigkeit und im Boden in bekannter Weise ein Sieb.

Unter dem Namen „Krystallisation in Bewegung" werden noch viele Apparate ausgeführt, die mehr oder weniger den Ansprüchen genügen (z. B. KÖLICHEN, *D. R. P.* 245 649; SILVEY, *D. R. P.* 263 690, 296 635; BÜHLER, *D. R. P.* 268 409).

Nach dem *D. R. P.* 281 831 und 283 104 [1913] verwendeten BREITHAUPT und ZIERVOGEL für Kaliumchloridlauge eine sich drehende Trommel von 14 *m* Länge und 2 *m* Durchmesser, nach Art der Trommeltrockner (s. Trockner) Die auszukrystallisierende Lösung wird durch die Drehung der Trommel von den Mitnehmerblechen ständig emporgehoben und fällt, wenn sie an die höchste Stelle gelangt ist, durch das Trommelinnere in feinem Bogen auf den Boden, um von neuem in die Höhe gehoben zu werden. Inkrustation des Schaufelblechs dürfte betriebsstörend wirken.

Die A.-G. DER CHEMISCHEN PROD.-FABRIK POMMERENSDORF verwendet Rohrkrystallisatoren nach *D. R. P.* 333 304, 351 947. – In der schwach geneigten Trommel, mit äußerer Berieselung bringt die NORSK HYDRO-ELEKTR. CO., Oslo, einen feststehenden Schaber an, nach *D. R. P.* 395 417 [1919].

Die Krystalle durch Unterleitung der Lauge unter diese zu heben und schwebend zu erhalten, war BOCK (*D. R. P.* 38893 [1885]) nicht gelungen. Der AKTIESELSKABET KRYSTAL in Oslo gelang diese Arbeitsweise (*D. R. P.* 454 405 [1925], *E. P.* 260 133) für einige Salze. Die Krystalle nehmen dabei kugelige Form an. Zwecks Erzeugung großer, in der Schwebe zu haltender Krystalle kann das Gefäß Ringgestalt mit nach oben zunehmendem Durchmesser erhalten (*E. P.* 260 691).

Um einzelne Krystalle zu erzeugen, hängt man einen kleinen, gut ausgebildeten Krystall mit einer Haarschlinge an eine senkrechte, sich drehende Achse, läßt diese mit höchstens 100 Umdrehungen in der Minute umlaufen und taucht nun den Krystall in eine Lösung, deren Sättigung durch vorsichtige Zuführung von Nährlösung oder Abkühlung aufrechterhalten bleibt. Der Laugenraum selbst soll möglichst groß gewählt werden, um störende Wandwirkungen zu verhindern (s. auch *D. R. P.* 228 246 von F. KRÜGER, Danzig und W. FINKE, Bremen).

Besondere Verfahren.

Das Loslösen der Krystalle an den Wandungen will J. STRAKA, Helmstedt (*D. R. P.* 265 042 [1912]) dadurch erleichtern, daß er die warme Salzlösung in elastischen Schläuchen, deren Querschnittsform sich leicht verändern läßt, krystallisieren läßt. Das Loslösen soll dann durch Rollen bewirkt werden, die in den Schläuchen entlang bewegt werden und diese breitdrücken. Die Gummischläuche sind teuer; gewebte werden durch Auskrystallisation zwischen den Fäden bald spröde und brüchig.

Zwecks Nutzbarmachung der Lösungs- bzw. Krystallisationswärme schaltet FROMME, Soest (*D. R. P.* 272 983 [1912]) zwischen Lösekasten und Krystallisierapparat einen Gegenstromwärmer ein, der die frische Löselauge durch die sich abkühlende Krystallisationslauge vorwärmt.

Um in den Lösungen die für die Krystallisation gewünschte Bewegung zu erzeugen, hat man auch häufig die Luft als Rührmittel vorgesehen. Sehr weit ging in diesen Beziehungen das *D. R. P.* 77205 [1892] unter Benutzung der sog. Schaumkrystallisation. Darnach soll in die eingedickte, noch warme Zuckerfüllmasse Luft so lange eingeblasen werden, bis eine gleichmäßige Schaummasse entsteht. Die einzelnen Zuckerkrystalle, von den Schaumbläschen getragen, können nicht zu Boden sinken. Trotzdem der Erfinder es hoffte, findet doch nicht jeder Zuckerkrystall die Nährlösung in genügender Menge, um schneller wachsen zu können. Die so erhaltenen Zuckerkrystalle sind deshalb sehr feinkörnig; die schaumige Masse ist schwer zu schleudern.

Um in den Krystallisiergefäßen das Absetzen zu verhindern, führt LEHRKE, Braunschweig (*D. R. P.* 121 531 [1901]) Druckluft durch unten erweiterte Röhren bis auf den Boden, damit die großen Luftblasen die Massen umrühren und die Krystalle schwebend erhalten. Selbsttätige Bedienung der Rührrohre soll durch das *D. R. P.* 167 560 erreicht werden. Um auf den Boden abgelagerte Krystalle zu heben, muß die Luft mit kräftigem, schußartigem Ruck eintreten (EHRHARDT, Halle); aber dann ist auch die Veranlassung zur Bildung von neuen Krystallen gegeben. Führt man zu viel Luft zu, so entstehen obige Nachteile der Schaumkrystalle. Luft kann durch Oxydation zur Inversion des Zuckers führen. Die vom Kompressor kommende Rührluft muß vom mitgerissenen Schmieröl befreit werden, um Verunreinigungen des Krystallats zu vermeiden. Im Vakuumkocher rührt CLAASSEN mit Dampf, GRÄNZDORFER und HAAS (*D. R. P.* 113 678) mit Kohlendioxyd.

Eine Art Krystallisation in Bewegung stellt die Ausfällung des Kalkes (CaO) aus dem unreinen Zuckersaft durch Einleiten von Kohlensäure dar (s. Saturation im Abschnitt Zucker). Der kohlensaure Kalk wächst zu weichen Kugelkrystallen an, so daß er leicht mitsamt den aufgenommenen Unreinigkeiten abfiltriert werden kann (B. BLOCK, Z. d. Deutschen Zucker-Ind. **1922**, 441).

Krustenbildung.

Unangenehm macht sich an gewissen Stellen der Apparate häufig Krustenbildung bemerkbar durch zu starke örtliche Auskrystallisation. Die Krusten sind fest, knollig, drusig, lassen die echte Krystallform meistens kaum noch erkennen, sind unrein, schließen Mutterlauge ein, sind deshalb meistens minderwertig und verlangen nochmalige kostspielige Umkrystallisation. Oft entstehen mehr als 30%

unbrauchbare, die nutzbare Ausbeute vermindernde Krusten. Diese wilde Krystallisation in die richtigen Bahnen zu leiten, bereitet große Mühe. Krusten entstehen dort, wo starke Übersättigung sich örtlich bemerkbar macht, an heißen Stellen durch Verdampfung des Lösungsmittels, an der Grenze zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und der Luft durch Verdunstung, an den sich abkühlenden Apparatwänden. Krustenbildung am Rande, zwischen Flüssigkeit und Luft, kann durch häufiges Abstoßen von den Gefäßwänden verringert werden. Die anfangs gebildeten Krusten wirken anregend und veranlassen ein immer schnelleres Wachsen der Krusten, die häufig zur Verstopfung des ganzen Apparats führen. An den Wänden sitzen die Krusten, wie jeder Krystall, meistens recht lose an, aber die Krystallfestigkeit untereinander ist häufig so groß, daß große Gewalt zum Herausschlagen oder viel Zeit und große Mengen Lösungsmittel für die Entfernung aufgewendet werden müssen. Wärmeschutz (Isolierung) der Wände vermindert an diesen Stellen die Unterkühlung. Die freiwerdende Krystallisationswärme wird dann nicht abgeleitet, die Lösungsfähigkeit der Lösung an diesen Stellen erhöht, und an den Wänden kann Krystallat sich nicht abscheiden. In der Flüssigkeit selbst muß man dann aber schnellen Wärmeaustausch gestatten. Oft sind Heizmäntel nützlich, die so beheizt werden, daß die Temperatur mit der der auskrystallisierenden Flüssigkeit gleichmäßig abnimmt. Erwärmen sie über die Flüssigkeitstemperatur, dann erfolgt Verdampfung oder Verdunstung; bleibt der Mantel kälter, so tritt Abkühlung der Lauge an der Gefäßwand ein; in jedem Fall wird örtliche Übersättigung und damit Krystallausscheidung in Form von Krusten bewirkt.

Beseitigung der Krustenbildung an den Heizflächen beim Eindampfen salzausscheidender Laugen strebt S. M. LILLIE, Philadelphia (*D. R. P.* 171 715 [1904]) bei Mehrkörperverdampfern dadurch an, daß die Bewegung des Heizmittels durch die einzelnen Kammern wiederholt umgekehrt wird. Durch die dann wechselweise eintretende höhere Temperatur sollen die Krusten gelöst werden. Durch Verhinderung der Verdunstung, also z. B. des Abdeckens von Kasten, um die Luftbewegung abzusperren, kann man jede Bildung einer Krustendecke verhindern, erschwert dann aber auch die Abkühlung und verzögert die allgemeine Auskrystallisation. Rührwerksteile, Apparatwände u. dgl., die abwechselnd in die heiße Lauge ein- und austauchen, sich abkühlen und die anhaftende Lauge eindunsten lassen, werden starke Krusten ansetzen lassen. Um die Krystallhautbildung an der Oberfläche zu verhindern, weil dies minderwertige Kandiskrystalle ergibt, gibt COOS (*F. P.* 390 976) auf die Oberfläche eine Ölschicht, die gegen die Atmosphäre noch durch eine schwimmende Holzplatte abgedeckt wird. Um das Zukrystallisieren der Ausströmungsöffnung der Luft, die zum Kühlen krystallisierender Laugen dient, zu verhindern, versah die DESSAUER ZUCKERRAFFINERIE (*D. R. P.* 191 341) das untere Einströmungsrohr mit einem aufgezogenen beweglichen Rohrende (Gummistück). Beim Ausströmen der Luft wird dieses in Bewegung gesetzt und hierdurch das Ansetzen der Krystalle an den Ausströmungsöffnungen verhindert. Verwendung elastischer Wände s. *D. R. P.* 441 177 [1923].

Trotz der örtlichen Übersättigung wird doch die Krustenbildung an den Apparatwänden vermindert, wenn in der Lauge Krystalle freischweben, die den Überschuß aufnehmen, und wenn die Wände so glatt sind, daß sie nicht als Anregepunkte für Krystalle dienen. Auch vorstehende Nietköpfe od. dgl. wirken als erste Anregepunkte. Deshalb ist an solchen Stellen die Auskleidung der Apparate mit möglichst glatten Flächen (Politur, Emaillierung, Nickelbleche) nützlich und häufig erst dadurch der Dauerbetrieb ermöglicht. Einreiben mit Fett kann nützen, wenn die Laugen nicht zu heiß sind und diese oder die Krystalle dadurch nicht schädlich beeinflußt werden. Alle Flächen, die nicht stärkeren Flüssigkeitsströmen und Wirbeln ausgesetzt sind, die sowieso die Krystallablagerung verhindern, sollen mindestens nach dem Böschungswinkel des betreffenden Salzes geneigt sein. Im allgemeinen also nicht unter 45°. Gute Vorfiltration erschwert ebenfalls die Krustenbildung. Einfallen von Staub soll ebenfalls verhindert werden. Nach jeder Entleerung soll die Vorrichtung, wenn es sich um die Gewinnung gleichmäßiger Krystalle handelt, sorgfältig gereinigt werden. Krusten und angesetzte Krystalle müssen in geeigneter Weise aufgelöst werden durch dünne Laugen oder durch Ausdämpfen.

Literatur: G. TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903; Handwörterbuch der Naturwissenschaften. Bd. 5, Jena 1914. — STAMMERS Jahresbericht der Zuckerfabrikation. Braunschweig. — L. WULFF, Fragmente zur Theorie und Praxis der Krystalle. Selbstverlag. Parchim 1918. — HANS SCHWERTFEGER, Zur numerischen Bestimmung der Krystallisationsgeschwindigkeit. *Chem. Apparatur* **1929**, S. 45.

Berthold Block.

Krystallorange GG 95 (*I. G.*) entspricht Echtlichtorange (Bd. IV, 101).
Ristenpart.

Krystallponceau 6 G (*Geigy*), 6 R (*I. G.*) ist der saure Azofarbstoff aus 1-Naphthylamin und 2-Naphthol-6,8-disulfosäure (*D. R. P.* 36491). Er wurde 1883 von HOFFMANN erhalten und stellt braunrote Krystalle dar, die sich in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösen. Die Färbungen auf Wolle und Seide sind mäßig echt. Ähnlich sind die Marken 6 B; Blätter und Nadeln (*I. G.*).
Ristenpart.

Krystalltannine (*Geigy*) sind gröbere oder feinere Schuppen von Tannin (s. d.) für das Beizen von Baumwolle, die Fabrikation von Tinten und die Therapie.
Ristenpart.

Krystallviolett (*Geigy, I. G., Sandoz*), 5 BO (*Ciba*), O (*I. G.*), Pulver (*I. G.*), extra kryst. 142 S (*I. G.*) ist das Chlorid des Hexamethylpararosanilins und wird entweder durch Einwirkung von Dimethylanilin bei Gegenwart von Phosphorchlorür auf Tetramethyldiaminobenzophenon nach *D. R. P.* 27789 (*BASF*) oder durch Einwirkung von Phosgen bei Gegenwart von Zinkchlorid auf Dimethylanilin nach *D. R. P.* 26016 und 29943 (*BASF*) oder durch Kondensation von Tetramethyldiaminobenzhydrol mit Dimethylanilin und Oxydation der so gebildeten Leukobase nach *D. R. P.* 27032 (*BASF*) erhalten. Es wurde 1883 von KERN und CARO erfunden, bildet bronzeglänzende, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle und färbt ein blaustichiges Violett von geringer Lichtechtheit auf Wolle und tannierte Baumwolle. Auch Krystallviolettbase (*I. G.*) ist im Handel.
Ristenpart.

Kühler, Kühltürme, dienen zur Temperaturerniedrigung von gasförmigen, flüssigen und festen Körpern vermittels eines kälteren Mediums, das sich hierbei anwärmt; sie beruhen daher auf dem gleichen Prinzip wie die Erhitzungsapparate, mit denen sie in den Wärmeaustauschapparaten vereinigt sind. Verbleibt das abzukühlende Medium während der ganzen Dauer des Kühlprozesses an dem gleichen Ort, so ändert sich entsprechend der Einwirkung des Kühlmediums die Temperatur sämtlicher Meßstellen, die einzelnen Kühlphasen unterscheiden sich also allein hinsichtlich der Kühltemperaturen. Da jede einzelne Abkühlung in sich selbständig ist und den Fassungsraum des Kühlers überschreitende Mengen mehrmalige Füllungen und Leerungen erfordern, spricht man von periodischen Kühlern im Gegensatz zu den kontinuierlichen, bei denen das heiße und das kalte Medium aneinander vorüberströmen und hierdurch die Abkühlung hervorrufen. Bei den kontinuierlichen Kühlern bleiben die Temperaturangaben der einzelnen Meßstellen konstant, da sie das Ergebnis gleichbleibender Kühlverhältnisse bilden; dagegen sind sie voneinander verschieden entsprechend dem Voranschreiten der Kühlung. Die beiden Medien werden im Gleichstrom oder Gegenstrom aneinander vorübergeführt, mitunter auch im Querstrom oder innerhalb so großer Räume, daß man von einem bestimmten Strom nicht mehr sprechen kann. Es treten dann örtliche Strömungen auf, die die Abkühlung beschleunigen. Wird nur das eine Medium kontinuierlich zugeführt, so hat man halbkontinuierliche Kühler, die natürlich periodische Füllung bzw. Leerung bedingen. Während gewöhnlich das abzukühlende Medium während des Kühlprozesses in der Weise geführt wird, daß die bereits abgekühlten Teile mit dem heißen nicht in Berührung kommen, legt man mitunter Wert darauf, sie zu den heißen zurückzuleiten, also diese durch unmittelbare Berührung zu kühlen, indem man dem Kühler Fall zum heißesten Teil gibt. Der so entstehende Rückflußkühler führt feste oder flüssige Körper, die bei der Destillation

(Bd. III, 598) aus Dämpfen kondensiert oder als solche eingeführt werden, zur heißesten Stelle zurück. Nach der Berührungsfläche der heißen und der kalten Medien unterscheidet man direkte und indirekte Kühler.

1. Die direkten Kühler sind durch die unmittelbare Berührung des abzukühlenden Körpers mit dem kühlenden charakterisiert. Sind beide von gleicher Beschaffenheit, so ergibt sich die Endtemperatur aus dem Verhältnis ihrer Mengen und Anfangstemperaturen; sind sie aber verschieden, so ist noch ihre spezifische Wärme zu berücksichtigen. Die direkten Kühler konnen einfachste Form haben, aus einem Rohr, Zylinder, Kessel, Topf, Behälter bestehen, der mit Ein- und Auslaß für die Medien versehen ist. Da die Abkühlung durch innige Vermischung zustande kommt, erhalten sie zweckmäßig Rührvorrichtung, namentlich wenn wesentliche Unterschiede des *spez. Gew.* vorhanden sind oder auf Beschleunigung der Mischung besonderer Wert gelegt wird. Anstatt der mechanischen Mischung kann man den Unterschied des *spez. Gew.* dienstbar machen, indem man z. B. den schwereren Körper durch den leichteren hindurchfallen oder den leichteren durch den schwereren hindurchströmen läßt bei gleichzeitig möglichst feiner Zerteilung. Die Kühlwirkung wird ganz außerordentlich gesteigert durch Verwertung der Schmelz- oder Verdampfungswärme des Kühlmediums; sie ist umso plötzlicher und intensiver, je größer der Überschuß des Kühlmediums genommen wird.

Soll ein Gas durch ein anderes gleicher oder verschiedener Beschaffenheit abgekühlt werden, so wird es in einen mit dem kalten Gase angefüllten Raum oder mit ihm zusammen durch eine Rohrleitung geführt, worin die Vermischung vor sich geht. Durch Siebe oder sonstige Verteilungsvorrichtungen (s. Dissipatoren, Bd. III, 703), Leitschaufeln, Rührflügel, Wirbelungsvorrichtungen, Rotationsapparate sowie durch den Auftrieb wird sie begünstigt.

So werden Schwefeldampfe durch Einleiten in kalte Luft in feinstes Schwefelpulver verwandelt, Wasserdampfe in Nebel bzw Schnee; Essengase kuhlen sich schnell ab beim Aufsteigen in kaltere Luftschichten, besonders wenn sie durch den Wind gut durchgemischt werden.

Durch gegenseitige Einwirkung von Gasen und Flüssigkeiten kann in verschiedener Weise Kühlung erzielt werden. Das Gas wird z. B. durch die Flüssigkeit hindurchgeleitet oder an ihrer Oberfläche entlang geführt. Hierbei wird auf möglichst weitgehende Oberflächenberührung ganz besonderer Wert gelegt, und die bekannten Verteilungsvorrichtungen für Gase in Flüssigkeiten (s. Kondensationsapparate, Bd. VI, 728), wie Siebe, Randzacken, Düsen, Tauchglocken, sowie für die Oberflächenberührung, wie Füllkörper, finden Verwendung (Bd. V, 437). In neuerer Zeit verwendet man häufig Drehrohre mit ständiger Erneuerung der Oberflächen oder Transportrinnen oder Transportschnecken. Die Flüssigkeiten und die Gase werden im Gleich-, Quer- oder Gegenstrom aneinander vorübergeführt. Soll die hohe Anfangstemperatur schnell herabgedrückt werden, so nimmt man Gleichstrom, soll möglichst vollständige Abkühlung erwirkt und das Kühlmittel gut ausgenutzt werden, so nimmt man Gegenstrom, so bei den Rückflußkühlern und Kolonnenapparaten. Der Querstrom wird gewöhnlich nur als Nebenmittel verwendet, namentlich wenn das Kühlmittel in unbegrenzter Menge zur Verfügung steht.

Wird die bei der Abkühlung der Gase sich erwarmende Flüssigkeit einer besonderen Abkühlung unterworfen, ev. unter Ausnutzung der Warme, so kann sie unzahlige Male hintereinander zum Gaskuhlen benutzt werden, falls sich etwa ausscheidende Teilchen abgefuhrt werden Doch muß die Kuhlflussigkeit standig erganzt werden, da ein nicht unbetrachtlicher Teil nicht allein durch die Hitze der Gase, sondern auch bereits durch das Uberleiten uber die ausgedehnte Oberflache verdampft wird Infolge dieser Verdampfung bei gewohnlicher Temperatur (Verdunstung) kann die Abkuhlung unter die Temperatur der Flussigkeit herabgedruckt werden.

Wird die Flüssigkeitsverteilung durch Streudüsen (s. Düsen, Bd. IV, 91) bewirkt, so kommen die bereits erwähnten Stromrichtungen Gleich-, Quer- und Gegenstrom ebenfalls in Frage. Durch Einschließung der Düsenmundstücke in Injektormäntel läßt sich eine kräftige Zugwirkung und demnach ein reger Luftwechsel erreichen.

Eine Abart der Oberflächenkühlvorrichtungen bilden die Kühltürme, die ihren Namen von der äußeren Form, nämlich der im Verhältnis zu ihrer Grundfläche hohen Gestalt, herleiten. Meist aus Holz, doch auch aus Eisen und anderen Materialien, wie Blei, Steinzeug, Sandstein, Beton, aufgebaut, bilden sie das Gerüst zum Aufbau der Füllkörper, wie Latten, Reisiggestrüpp, Steine u. dgl., das äußerlich verschlagen ist, so daß allein die eingeschlossenen Gase und Flüssigkeiten miteinander in Wirkung treten. Die Kühltürme dienen meist zur Abkühlung von Flüssigkeiten, die in möglichst eingehender und gleichmäßiger Verteilung mittels Überläufe, Brausen, Siebe, Düsen, Spritzteller, Spritzleisten oben aufgegeben werden und an den oberflächenreichen Füllkörpern herabrieseln, während kalte Luft von unten einströmt und teilweise durch direkte Abkühlung, teilweise durch Verdunstung die Temperatur herabdrückt, mitunter sogar unter die eigene Temperatur. Für die Luftbewegung genügt der einfache Auftrieb; die künstliche Ventilation kostet meist mehr als die Zunahme der Wirkung. In Gegenden, wo starke Windbewegung herrscht, werden die Wandungen durchbrochen ausgeführt, doch bildet der seitlich abziehende Wrasen eine große Belästigung für die Umgebung, während die Abführung von der Spitze des Turmes kaum schädliche Folgen herbeiführt. Es ist einleuchtend, daß bei den seitlich geschlossenen Kühltürmen die Wirkung umso günstiger ist, je gleichmäßiger die Kühlung bereits im unteren Turmteil vor sich geht. Sind die Türme, wie meist, auf der Unterseite offen, so strömt die Luft hauptsächlich unmittelbar an den Wänden nach oben, kühlt daher die Mitte fast gar nicht. Daher ist bei dem Hocheffekt-Kaminkühler der Maschinenbau-A.-G. Balcke (*Chem. Apparatur* **1915**, 105) besonderer Wert auf die gleichmäßige Verteilung der Kühlluft gelegt, indem (Abb. 317) das gekühlte niederrieselnde Wasser in schräg übereinander gelagerten Schalen aufgefangen und durch Sammelrinnen abgeleitet wird, so daß die Luft zwischen diesen Schalen am ganzen Kühlerquerschnitt eintreten kann, ohne durch Wasser irgendwelchen Widerstand zu finden oder durch Berührung mit diesem abgekühlt oder mit Wasserdampf gesättigt zu werden. Außerdem wird hierdurch die Wasserauffangungsvorrichtung verkleinert.

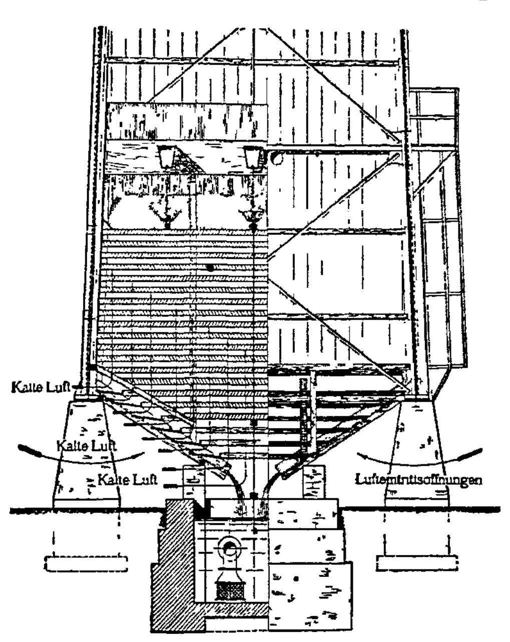


Abb. 317. Hocheffekt-Kaminkühler mit Treppenrost-Luftzuführung der Maschinenbau-A.-G. Balcke, Bochum.

Sollen Salzlösungen gekühlt werden, die Ausscheidungen hervorrufen, so müssen die Latten mit Klopf- oder Rüttelvorrichtungen und Abstreifern ausgestattet sein, die von außen her bedient werden. Andernfalls müssen die mit den Absätzen beladenen Teile zeitweilig ausgeschaltet und von besonderen Innengängen aus entleert werden. Die Gradierwerke (s. Bd. **I**, 6), meist mit Schwarzdorngestrüpp angefüllt, werden in langgestreckten hohen Gerüsten aufgebaut, die, dem Wind und Wetter leicht zugänglich, besonders durch den waagrechten Luftstrom wirken.

Die Kosten des Betriebes bestehen wesentlich im Heben der Flüssigkeit auf die Turmhöhe; sie nehmen beträchtlich zu, wenn zur Flüssigkeitsverteilung Düsen (Bd. **IV**, 91) genommen werden, die an der Turmdecke angebracht sind. Doch stellt man auch Düsen am Fuß der Türme auf und läßt nach Art der Rückflußkühler die durch den Luftstrom abgekühlten Tropfen zurückfließen, meist im Anschluß an größere flache Behälter, die durch die Luft eine weitere Abkühlung erfahren. Die Düsen werden auch zum Gasstrom schräg oder senkrecht gestellt und,

falls der Kühlraum mehr oder weniger horizontal gestaltet ist, mit getrennter Kondensatabführung versehen, um eine stufenweise Abkühlung zu erzielen, wie sie für gewisse Absorptionsprozesse erforderlich ist. Oder man bezweckt damit, die mit den heißesten Gasen in Berührung gebrachte zerstäubte Flüssigkeit zu konzentrieren, während die den weiteren Düsen zugeführte Flüssigkeit nur zur Beendigung des Kühlprozesses dienen soll.

Sollen Gase durch Flüssigkeiten abgekühlt werden, so werden sie den Türmen unten zu- und oben abgeleitet, während die Kühlflüssigkeit an der Decke zugeführt wird. Es wird also von dem Gegenstrom Gebrauch gemacht wie beim Flüssigkeitskühlen. So werden chemisch-technische Gase, wie Salzsäure, schweflige Säure, Salpetersäure, Chlor, abgekühlt, wobei als Kühlmittel Wasser oder geeignete Säuren verwendet werden, während das Baumaterial der Türme meist keramischer Natur ist.

Wenn verhältnismäßig große Gasmengen zur Kühlung von Flüssigkeiten zur Verfügung stehen, macht man häufig Gebrauch von offenen Töpfen. Schalen, Teichen, Gräben, Kanälen, Rinnen, in denen die Flüssigkeit stagniert oder fließt, während die Kühlgase über sie hinwegstreichen. Natürlich wird die Verdunstungskälte nach Möglichkeit mitbenutzt. So werden warme Flüssigkeiten abgekühlt (s. Kühlschiffe, Bd. **II**, 354), auch zur Krystallisation gebracht, falls sie heiß gesättigt sind oder durch den Luftstrom weiter konzentriert werden sollen, ferner heiße Abwasser vor dem Einleiten in die Flüsse auf Lufttemperatur abgekühlt, mitunter in Kombination mit über den Teichen (Kühlteichen) aufgestellten Streudüsen, die unterhalb Lufttemperatur abgekühlte Flüssigkeit heranführen. Die von den heißen Gasen oftmals niedergeschlagenen festen Teilchen werden in besonderen Absetzvorrichtungen gesammelt und abgeführt (s. auch Kondensationsapparate, Bd. **VI**, 728; Gasreiniger, Bd **V**, 571, Entnebelungseinrichtungen, Entstaubungsvorrichtungen, Bd. **IV**, 432, 434). Durch Überleiten der Gase über Kältemischungen (s. Bd. **VI**, 389) kann der Kühleffekt gesteigert werden.

Die Kühlung von Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten ist in ihrer einfachsten Form der Kühlung von Gasen mit Gasen ähnlich. Soweit nicht die Verschiedenheit der *spez. Gew.* die gegenseitige Durchdringung begünstigt, soweit es also nicht möglich ist, in entsprechend feiner Zerteilung die schwere Flüssigkeit durch die leichtere hindurchfallen oder die leichtere durch die schwerere hinaufsteigen zu lassen, muß man Rührwerke und sonstige Mischvorrichtungen zu Hilfe nehmen, um Temperaturausgleich zu erzielen, oder durch Hindurchströmenlassen durch möglichst enge, mit scharfen Ecken und Wirbelungsvorrichtungen versehene Leitungen oder Herabrieseln über mehr oder weniger rauhe Flächen in dünnen Schichten eine innige Mischung zuwegebringen. Hierbei kann es sich also nur um Gleichstrom handeln; doch hat man es in der Hand, die Abkühlung fast momentan zu machen, wenn man einen entsprechenden Überschuß des Kühlmittels anwendet. Bei nicht mischbaren Flüssigkeiten kann die Kühlung im Gegenstrom vorgenommen werden, soweit kontinuierliche Kühlung in Frage kommt. In Reaktionstürmen (s. d.), die mit Füllkörpern (Bd. **V**, 437) möglichst eng ausgesetzt sind, kann die schwerere Flüssigkeit unten ein- und oben abgeführt werden, die leichtere umgekehrt, auch kann durch etagenweise zwischengeschaltete Siebböden die Zerteilung mehrmals wiederholt werden, wobei namentlich an den engen Durchgangsstellen die Kühlwirkung erhöht wird. Heißflüssige Metalle, Schlacken, Salze werden durch Eintragen in einen mit Rührwerk versehenen Kessel mit ständigem Wasserzulauf mit Wasser gemischt (abgeschreckt), um die bei der Berührung mit dem kalten Wasser fest werdenden Körper in der für die Weiterverarbeitung günstigsten Form zu gewinnen; die Abführung erfolgt gewöhnlich ständig mittels Transportschnecke. Genügt aber allein die Temperatur der Kühlflüssigkeit, wie beim Einlaufenlassen von geschmolzenem Wasserglas in Wasser, um das Zerfallen in kleine Stücke zu bewirken, so kann man von Rührwerken ganz absehen.

Die Kühlung fester Körper mit gasförmigen und gasförmiger mit festen wird meist unter Verteilung der festen über eine große Oberfläche und unter ständigem oder zeitweiligem Rühren vorgenommen, damit sämtliche Oberflächen der Gaseinwirkung wiederholt ausgesetzt werden. Die festen Körper werden hierzu auf kreisförmigen Herden ausgebreitet und mit Rührarmen bearbeitet, die gleichzeitig eine Vorwärtsbewegung erzeugen abwechselnd nach der Peripherie und nach dem Zentrum,

so daß bei mehreren übereinander aufgestellten Etagen ein möglichst langer Weg und dementsprechend ausgedehnte Berührungsmöglichkeit im Gegenstrom geschaffen wird. Anstatt der kreisförmigen Herde werden auch Rinnen mit Transportschneckeneinrichtung gewählt, bei denen auch die Gase zur Einhaltung eines möglichst langen Weges gezwungen sind, oder Hohlräume, die mit Aufgabe- und Ablaßvorrichtungen versehen sind. Die Gase werden durch den natürlichen Zug oder durch besondere Transportvorrichtungen, wie Exhaustoren (Bd. IV, 704), gefördert. Auch in hohen Türmen kann die Abkühlung vor sich gehen, wenn die festen Körper fein zerteilt hindurchfallen, während ein Kühlstrom entgegengeführt wird. Hiervon macht man z. B. Gebrauch beim Pulverisieren von Substanzen, indem man sie in geschmolzenem Zustande zerstäubt und die feinen Tröpfchen mit kalter Luft oder einem anderen geeigneten Gase zusammenbringt. Einen ähnlichen Effekt kann man durch Zerstäuben und Abkühlen in der Hitze gesättigter Salzlösungen erreichen.

Sollen kompakte Flächen, wie Platten, Wände, Mauerwerk, mit Gasen gekühlt werden, so werden diese mit möglichst großer Geschwindigkeit an sie herangeführt und, falls es sich um dauernde Kühlung handelt, zwecks Vergrößerung der Kühlfläche durch besondere Hohlräume, Gänge, Leitungen auch noch in das Innere geleitet. So macht man das Ofenmauerwerk vielfach hohl und läßt es von der sich dabei anwärmenden Verbrennungsluft zwangläufig durchstreichen und schützt es so gegen die Einwirkung der Feuerglut; so erhöht man die Festigkeit der Verankerung von Öfen, indem man die Schienen, Anker u. s. w. von Luft ständig durchströmen läßt. Platten durchsetzt man am besten mit Zickzackgängen, um den Gasweg möglichst lang zu machen und sämtliche Teile der Kühlwirkung auszusetzen. Roste, Rührarme, Transportschnecken, Schaufelräder werden ebenfalls hohl ausgeführt, um sie vor dem Verbrennen zu schützen und ihre Festigkeit während des Gebrauchs bei hoher Temperatur zu sichern.

Sollen Gase mit festen Körpern abgekühlt werden, so genügt meist die Aufschichtung in Hohlräumen und Durchleitung der heißen Gase. Vorteilhaft werden die festen Körper kontinuierlich zu- und abgeleitet, wodurch gleichzeitig Staub und dergleichen Niederschläge mitweggeführt werden. Bei metallurgischen und Feuerungsprozessen macht man von dieser Kühlmethode vielfachen Gebrauch, aber auch beim Abkühlen von Luft durch Eis oder Kohlensäureschnee wird sie vorteilhaft verwendet.

Die Kühlung fester Körper mit Flüssigkeiten kann ähnlich der Kühlung mit Gasen durch Überleiten, Durchleiten und durch direkte Einführung der festen Teile in die Flüssigkeit oder der Flüssigkeit in die Hohlräume der festen Körper erfolgen. Da diese Abkühlung viel energischer ist als mit Gasen, so wird sie überall dort verwendet, wo schnelle, starke und sichere Abkühlung geboten ist.

So werden glühende Elektroden, Wellen, Rührarme, Roste, Anker durch Wasserdurchströmung geschützt, Kühlplatten auf der Unterseite oder in Hohlräumen durchflossen, aber auch glühende Stücke direkt in Wasser gestürzt oder mit Wasser besprengt, um sie vor dem Verbrennen zu schützen, Metalle und Metallegierungen unmittelbar nach dem Erhitzen auf bestimmte Temperaturen in „Kühlflüssigkeiten" zur Abschreckung getaucht, damit die Oberflächen eine bestimmte Struktur erhalten. Ähnlich wird beim Abkühlen von Hartglas verfahren, während bekanntlich gewöhnliches Glas nach Erhitzen auf bestimmte Temperatur in besonderen Kühlöfen einem genau regulierten Kühlprozeß unterworfen wird (s. Glas, Bd. V, 764).

Flüssigkeiten lassen sich mit festen Körpern am einfachsten durch Eintragen und Durchrühren kühlen, so z. B. Wasser mit Eis. Sind die festen Körper aber von kompakter Gestalt, so gibt man ihnen die Form von dickwandigen Behältern, Rohren od. dgl., die unmittelbar vor dem Einfüllen der warmen Flüssigkeit mit kaltem Wasser ausgekühlt werden.

Feste Körper mit festen Körpern werden gewöhnlich durch innige Anschmiegung in kompaktem Zustande oder in zerstückter, körniger oder pulveriger Form gekühlt, indem die Teile durcheinandergerührt werden. Spielt aber die Abkühlungszeit keine wesentliche Rolle, so genügt meist die einfache Überdeckung, z. B. zur Fernhaltung der Oxydation bei höherer Temperatur. Hierzu wählt man zweckmäßig möglichst dicke Schichten feinkörnigen Sandes oder des bereits abgekühlten Materials. Massive Stücke werden wie Platten gekühlt, stehende nach Umgebung mit einer Umhüllung, die gleichzeitig zur Zu- und Abführung des Kühlmittels dient. Bei durch die Hitze schmelzenden Substanzen, wie Metallen, Salzen, Eis, kann nicht nur die Aufgabe, sondern auch der Abfluß automatisch geregelt werden.

Auch diese Kühlung kann kontinuierlich gemacht werden, wenn ähnlich dem Paternosterwerk massive Stücke von Metall oder Stein außerhalb des die heiße Flüssigkeit aufnehmenden Behälters mit kaltem Wasser in Berührung gebracht werden und somit ihre durch die heiße Flüssigkeit hervorgerufene Temperaturerhöhung ständig beseitigen. Dieses Verfahren entspricht der Luftkühlung der Roste bei mechanischen Feuerungen (Bd. V, 304), wobei die Roststäbe durch ein Triebwerk von der heißesten Stelle aus an der Verbrennungsluft vorüberbewegt und gut abgekühlt dem Herd von neuem zugeführt werden.

2. Bei den indirekten Kühlern erfolgt die Temperaturübertragung von dem einen zum anderen Medium vermittels einer Trennungswand (Kühlfläche), deren Material und Form von den chemischen und physikalischen Verhältnissen abhängig ist. Am günstigsten sind die guten Wärmeleiter, wie Silber, Kupfer, weniger günstig Messing, Eisen, Zink, Zinn, Blei; doch werden auch Glas und Steinzeug, Schamotte trotz der nur geringen Leitfähigkeit viel verwendet. Die Wandstärke übt einen umso ungünstigeren Einfluß aus, je schlechter die Wärmeleitfähigkeit an und für sich ist. Der Wärmeübergang zum Kühlmittel ist umso intensiver, je größer der Temperaturunterschied beider Seiten der Trennungswand und je schneller die Geschwindigkeit der an ihr vorüberströmenden Medien ist. Über die Berechnung der Kühlflächen s. E. HAUSBRAND, Verdampfen, Kondensieren und Kühlen, 1918 (s. auch Isolierung, VI, 272, und Kälteerzeugung, VI, 387). Auch das Kühlmittel ist für die Wirkung sehr wesentlich; diese hängt eng mit seiner spezifischen Wärme zusammen sowie mit seiner Viscosität. Die Form der Kühlflächen wird durch Material, Temperatur, Druckverhältnisse, Anschlußleitungen u. s. w. bedingt. Gerade, gekrümmte, zylindrische, kugelförmige Gestalt in den Abarten der Schalen, Kessel, Töpfe, Mäntel, Ringe, Scheiben, Rohre, kreisförmig, flach, gerade, gekrümmt, zylindrisch, konisch und die mannigfachen Kombinationen aller dieser Ausführungen ergeben den weitesten Spielraum. Zur Vergrößerung der Flächen werden sie gerauht, gekörnt, gebuckelt, gewellt, geknickt, mit Vorsprüngen, Rippen, Vertiefungen, Rillen oft in mehrfacher Richtung ausgestattet; die Rippen selbst zerfallen wieder in Längs-, Quer-, Schrägrippen, Radial- und Ringrippen, gerade und gewellte, Außen- und Innenrippen u. s. w.

Die Kugeln gelten als die einfachsten Kühlapparate. Für die Laboratorien meist aus Glas hergestellt und mit Eintritt, oft nicht einmal mit Austritt versehen, werden sie in das Kühlmittel eingetaucht oder mit ihm berieselt. Infolge der zum Inhalt kleinen Oberfläche sind sie unrationell für die Technik; außerdem sind sie für den Gegenstrom nicht verwendbar. Schon günstiger sind die senkrechten Zylinder mit Ein- und Austritt im Deckel, die, falls der Austrittsstutzen bis zum Boden durchgeführt wird, den Gegenstrom ermöglichen. Besondere Vorzüge haben rotierende Kühltrommeln und Drehrohrkühler, da sie eine ständige Veränderung der Oberflächen gewährleisten. Schalen, Kessel und Töpfe eignen sich für flüssige und feste Körper, wenn sie in weitere Gefäße eingesetzt werden, die das Kühlmittel enthalten. Wird ihnen dieses am Boden zu- und am Rande abgeführt und das zu kühlende Medium oben zu- und unten abgeführt, so kann die Kühlung rationell durchgeführt werden. Im großen sind daher diese Kühlerarten vielfach im Gebrauch, sowohl für Luft- wie für Flüssigkeitskühlung. Die Schalen, oft mit festem Deckel versehen, erhalten zwecks Verlängerung des Weges spiralige oder zentrische Scheidewände mit gegeneinander versetzten Durchgängen, auch bei einer gewissen Tiefe Abführungen vom Boden aus, um den unteren, gekühlten Teilen Abfluß zu verschaffen, während die auflaufende warme Flüssigkeit während der Kühlung allmählich nach unten sinkt. In dieser Art sind die Turills der Salz- und Salpetersäurefabrikation gebaut, meist reihenweise angeordnet und mit ihren Flüssigkeitsstutzen in der Weise verbunden, daß die dünnere, kältere Bodenflüssigkeit auf die Oberfläche des Nachbarturilis aufläuft, während die Gase im Gegenstrom über die Oberflächen hinwegstreichen (s. auch Kondensationsapparate). Die CELLARIUS-Turills (Bd. III, 118) sind speziell für die Außenkühlung mit Wasser bestimmt, sowohl in ihrer stehenden Anordnung für die Absorption von Gasen durch Flüssig-

keiten sowie in ihrer liegenden für die Gaskühlung. Ähnliche Zwecke verfolgen die Intensiv-Turills Übels der Deutschen Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und chemische Industrie, Friedrichsfeld, sowie die Friedrichsfelder Absorptionsgefäße, bei denen ein geschlossener flacher Kasten mit Zickzackwänden den Gasen und Flüssigkeiten einen möglichst langen Weg vorschreibt.

Während diese Apparate aus Steinzeug hergestellt werden und aus technischen Gründen mit dem Kühlgefäß nicht fest verbunden sind, legt man bei metallenen Töpfen besonderen Wert auf organische Verbindung mittels Verflanschung, Vernietung oder Verschweißung und führt die dazugehörigen Zu- und Ablaufstutzen vielfach durch den Kühlmantel hindurch. Die Topfkühler, meist von zylindrischer Gestalt, dienen gewöhnlich für Flüssigkeiten, die den eigentlichen Topf anfüllen, während der Mantel von dem Kühlmittel durchflossen wird. Ist der Topf durch einen Deckel fest verschlossen, so können die Zu- und Ableitungen durch ihn hindurchgeführt werden, wobei die Abführung vom Boden aus erfolgt. Im anderen Fall muß die Abführung durch einen bis zur Flüssigkeitsoberfläche sich erhebenden Überlauf bewirkt werden. Der Einlauf der heißen Flüssigkeit darf keine Wirbelung, d. h. Vermischung mit den bereits etwas abgekühlten, tieferen Schichten erzeugen, was durch eine Stoßschale erreicht wird. Auch etagenweise angebrachte Scheidewände mit möglichst entgegengesetzten Durchtrittsöffnungen führen zum Ziel. Zwecks Ausnutzung des Gegenstroms wird die heiße Flüssigkeit oben zu-, die kalte unten abgeleitet und die Kühlflüssigkeit in der entgegengesetzten Richtung geführt.

Der Topfkühler kann aber auch mit der Kühlflüssigkeit angefüllt und in den abzukühlenden Raum oder Flüssigkeitsbehälter versenkt werden. Da kalte Medien schwerer sind als warme, wird der Topfkühler, falls er nicht bis zum Boden reicht, möglichst nahe der Oberfläche angebracht. Zum Abkühlen von Flüssigkeiten, die erstarren oder Salze ausscheiden, dienen Kühlwalzen mit hohlen Achsen, vielfach mit Schabern und Kratzern versehen, um die Abscheidungen fortzuschaffen.

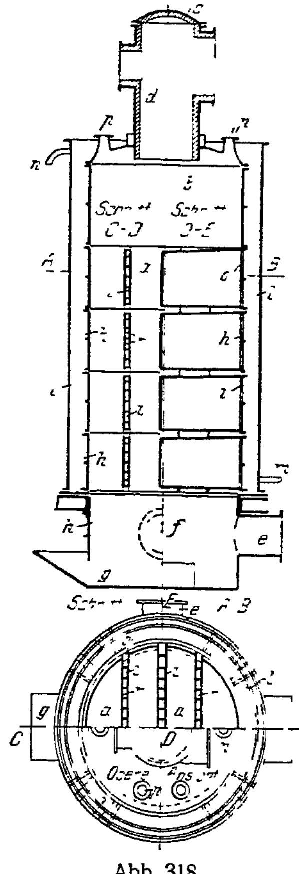


Abb. 318. Kühler der Gesellschaft der Tentelewschen chemischen Fabrik, St. Petersburg.

a Kühlschacht; *b* Verteilungskammer; *c* Gaseintritt; *e* Gasaustritt; *f* Sammelkammer für die Gase; *g* Trog für die verdichtete Schwefelsäure; *i* Kühlplatten; *r* Kühlplattenversteifung; *l* äußerer Kühlmantel; *m* Zuleitung für Kühlwasser; *n* Ableitung für Kühlwasser; *o* Schlitze für Kühlwasser; *p* Stutzen für Spülwasser.

Bei größerem Querschnitt der Kühltöpfe mit Kühlmantel wird die Kühlwirkung durch einen Innentopf gesteigert, der ebenfalls mit dem Kühlmittel gespeist wird. Der innen und außen gekühlte Topf wird Ringraumkühler genannt; er wirkt umso günstiger, je kleiner der Zwischenraum zwischen den beiden Kühlflächen ist. Natürlich kann man auch durch mehrere nebeneinander montierte Innentöpfe die Kühlfläche vergrößern, muß dann aber die Zuführung des Kühlmittels der Wirkung der einzelnen Kühlteile anpassen. Zu den Ringraumkühlern gehört der Hayek-Kühler (S. Hayek, Charlottenburg, *D. R. P.* 304 602), der namentlich für Destillationen, also für die Umwandlung von Dämpfen in Flüssigkeiten, in Frage kommt. Er besteht aus 2 zentrisch ineinander angeordneten Mantelringen, die mit rippenartigen Erhöhungen in der Art ausgestattet sind, daß in sich abgegrenzte Abteilungen etagenweise gebildet werden, die eine beträchtliche Verlängerung des Kühlweges hervorbringen. Da die Kühlwände dicht nebeneinander sich befinden, ist außerdem die Geschwindigkeit stark vergrößert, was eine gute Kühlwirkung ergibt.

Der Tentelewsche Gaskühler (*D. R. P.* 244 838) (s. Abb. 318) vergrößert die Kühlwirkung der Mantelflächen durch etagenweise in das Innere hineinragende schmale, senkrechte, parallele, oben und unten abgeschrägte Taschen, die, in sich

und untereinander versteift, dem Kühlwasser vom Mantel aus bis hin zu allen Teilen des Innenraums ungehinderten Zutritt gewähren, dabei aber weder Unreinigkeiten noch Luftblasen ansetzen lassen, also einen sehr großen Kühleffekt ergeben. Die Kühlflächen sind in einzelnen Etagen, die beim Aufbau miteinander vereinigt werden, aus Blei hergestellt, während der Kühlmantel aus Eisen besteht. Durch Spülung von der Decke aus können die Absätze entfernt werden. Der Kühler kühlt Röstgase von 350° bis auf Lufttemperatur ab und wird weder durch die mitgeführte Schwefelsäure noch durch den sonst besondere Schwierigkeiten verursachenden Flugstaub beeinträchtigt.

Die Ringkühler — so genannt, weil ihr Horizontalschnitt die Ringgestalt aufweist — haben kreisförmigen, elliptischen oder rechteckigen Querschnitt. Die Kühlflüssigkeit strömt zwischen 2 möglichst weit voneinander entfernten Stutzen oder, falls eine Scheidewand über den ganzen Querschnitt geht, über den gesamten Kreisring. Die Kühler können aber auch von dem heißen Medium durchflossen werden, ferner von Gasen oder Flüssigkeiten, wie z. B. die Friedrichs-

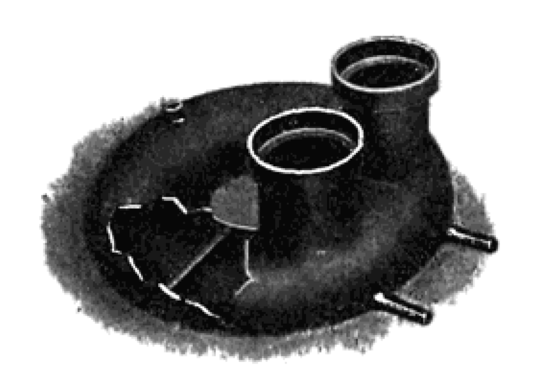




Abb. 319. Friedrichsfelder Ringgefaß Abb. 320. Scheibenkühler System PAROBEK der DEUTSCHEN STEINZEUGWARENFABRIK FÜR KANALISATION UND CHEMISCHE INDUSTRIE, Friedrichsfeld, Baden.

felder Ringgefäße (*D. R. P.* 204 289) (Abb. 319) (s. Kondensationsapparate, Bd. **VI**, 728), die mit Stauwänden für die Kondensatflüssigkeit versehen sind. Eine Abart der Ringkühler bilden die Scheibenkühler, d. s. von dem zu kühlenden Medium durchflossene Hohlscheiben mit Wanddurchbrechungen für die Kühlflüssigkeit. Abb. 320 stellt den PAROBEKschen Scheibenkühler dar, bestehend aus einer Anzahl übereinander aufgebauter Scheiben, die durch ein festes Gestell zusammengehalten werden.

Die Linsenkühler der *D. T. S.* (Abb. 321) bestehen aus doppelwandigen Linsen, deren Wandungen durchbrochen und deren Ober- und Unterteile durch kurze Rohrstücke miteinander verbunden sind. Die Ein- und Austrittsstutzen sind als zentrische Flansche mit Schliffdichtungen ausgebildet, so daß die Zusammenpressung mittels Zugstangen einen durchaus gesicherten Halt ergibt. Die Linsenkühler dienen fast ausschließlich zum Kühlen von Gasen, die an den leicht zugänglichen inneren und äußeren Kühlflächen energische Abkühlung erreichen, ohne hierbei wesentliche Drosselung zu erfahren.

Die reihenweise angeordneten Kühlapparate werden öfter mit dem Sammelnamen Kühlelemente bezeichnet, namentlich wenn sie in sich selbständig und mit korrespondierenden Ein- und Austrittstutzen versehen sind. Die bereits besprochenen Topfkühler, Scheiben- und Linsenkühler können hierzu gerechnet

werden, da sie aus direkt miteinander verbundenen Einzelteilen sich zusammensetzen. Dagegen werden die Kühlelemente RABE (D. R. P. M. 198064 und 257705) meist durch Absorptionsvorrichtungen von einander getrennt gehalten.

Sie bestehen aus einem sich dem Aufbau der Steinzeugtürme (s. Kondensationsapparate, S. 728) vollständig anpassenden Zwischenstück mit Muffe, das einen von dem Kühlmittel durchflossenen Hohlraum enthält, mit dessen Wandungen die den Turm durchstreichenden Gase und Flüssigkeiten in innige Berührung treten. Während nun bei der ersten Ausführung der Hohlraum durch mehrere über den ganzen Querschnitt verteilte Durchtrittsöffnungen unterbrochen ist, die die dazu gehörigen Flüssigkeitsteile getrennt auffangen und nach der Kühlung wieder abführen, ist bei der zweiten Ausführung (Abb. 322) der Durchtritt in die Mitte verlegt, aber durch gemeinsame Kappe und durch radiale Scheidewände den Gasen und Flüssigkeiten ein Weg vorgeschrieben, der gleichmäßige Abkühlung und Verteilung gewährleistet. Natürlich können auch die Kühlelemente RABE unmittelbar aneinandergereiht werden.

Die Rohrkühler sind im Laboratorium in der einfachsten Form als LIEBIG-Kühler bekannt. Sie bestehen aus einem vom Kühlmantel umgebenen Rohr, das senkrechte oder mehr oder weniger geneigte Stellung aufweist, um das Kondensat mit freiem Fall abzuführen. Der LIEBIG-Kühler dient als Abfluß- oder Rückflußkühler; im letzteren Fall kann er nicht den Gegenstromeffekt zum Kühlen ausnutzen. Kühlraum und Kühlmantel sind mit Gummischlauch oder Stopfen, oft auch durch Verschmelzen miteinander verbunden. Durch Erweiterung von Kugeln, Teilung in mehrere Parallelzweige, Einbau von Innenrohren läßt sich die Kühlwirkung steigern, ohne daß der Kühlmantel vergrößert wird. Der Kühlmantel fällt fort, wenn die Luft als Kühlmedium dient.

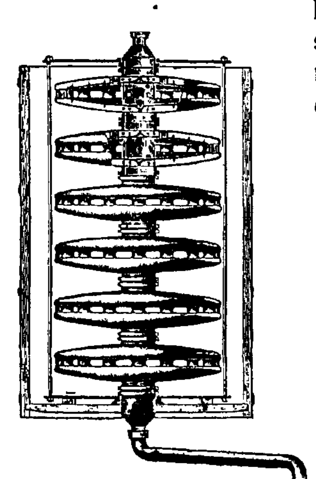


Abb. 321. Linsenkühler der *D. T. S.*

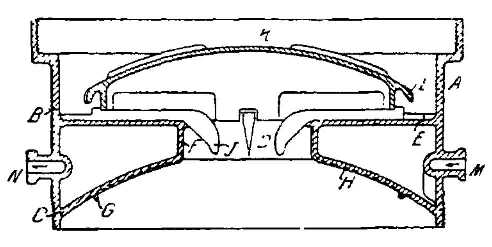


Abb. 322. Kühlelement RABE der *D. T. S.*
A Zylinderwandung; *B* oberer, *C* unterer Boden; *D* Durchtrittsöffnung; *E* radiale Scheidewände; *F* Verbindungsrillen; *G* Ablaufstellen; *H* radiale Rillen; *I* Mittenablaufstellen; *K* Kappe; *L* Kappenablaufstellen; *M* Kühlwassereintritt; *N* Kühlwasseraustritt.

Zur Vergrößerung der Kühlfläche werden meist mehrere Rohre hintereinander oder in Parallelschaltung genommen. Durch auf- und absteigende Führung in senkrechter oder geneigter Richtung gibt man etwa sich bildenden Kondensaten Gelegenheit zur Sammlung und zum Abfluß durch meist unter Flüssigkeitsverschluß stehende Stutzen. Oft werden die Rohre der Platzersparnis wegen spiralig auf Gestellen aufgebaut, was auch für diese eine große Verbilligung bedeutet, oder zickzackförmig hin- und herlaufend übereinander montiert. Zum Verbinden der einzelnen Rohre werden Bogenstücke verwendet; die Abdichtung geschieht mit Muffen, Flanschen u. s. w. (s. Dichtungen, Bd. III, 677).

Für Wasserkühlungen schließt man gewöhnlich die nebeneinander stehenden Rohre in einen Kühlkasten ein, läßt aber die Dichtflächen möglichst außerhalb, um sie unter ständiger Kontrolle zu haben. Da die Rohre allein durch ihre Wandungen hindurch gekühlt werden, deren Flächenverhältnis aber umso kleiner wird, je größer der Durchmesser, so ist es bei größeren Kühlapparaten vorteilhafter, die Rohre in Parallelteile zu zerlegen, die in Sammelkanälen oder Räumen zusammengefaßt werden, die gleichzeitig als Verteiler bzw. Vereiniger dienen. Sehr wesentlich ist die gleichmäßige Verteilung der gasförmigen bzw. flüssigen Medien in die Parallelleitungen. Wenn auch in erster Reihe vollkommene Gleichheit der Widerstände zu erstreben ist, was z. B. durch die Längengleichheit der Parallelwege zu erreichen ist, so ist doch das beste Kennzeichen die sich ergebende Kühltemperatur, und

daher ist es zweckmäßig, durch Eintritt der heißen Medien oben und Austritt unten, bzw. der kalten umgekehrt, einen automatischen Ausgleich zu erstreben. Durch diese Maßregel kann man selbst bei weiten Rohren einen gewissen Ausgleich der Wandtemperaturen mit dem Innern erreichen, noch dazu, wenn man durch zweckmäßig versetzte Drosselungen oder Erweiterungen, Verflachungen, Siebeinsätze, Spiralführungsleisten oder sonstige Wirbelungsvorrichtungen ständig neue Teile den Wandungen zuführt. Auch Rohrbiegungen, Eckungen, Zickzackführungen wirken in ähnlicher Art.

Die Bündelkühler (s. Bd. **III**, 618, Abb. 197) bestehen aus verhältnismäßig engen, in den Böden der Sammelkammern zusammengefaßten Rohren, durch die die Kälteübertragung vorgenommen wird. Die Befestigung der Rohrenden geschieht durch Verschrauben, Einwalzen, Verschweißen, Verlöten, bei langen Rohren auch mittels Stopfbüchsen oder elastischer Zwischenstücke, um den durch die Temperatur hervorgerufenen Spannungen zu begegnen. Aus diesem Grunde können Bündelkühler nicht aus Glas oder Steinzeug angefertigt werden. Um möglichst viele Rohre in dem Zylindermantel unterzubringen, die Rohrböden aber nicht zu schwächen und damit ihren Zusammenhalt nicht zu gefährden, schlägt DÖRFEL (*Chem. Apparatur* **1917**, 139) vor, die nebeneinanderstehenden Rohre mit ihren Rändern in Sechseckform zu verschweißen, wodurch gleichzeitig eine Zuschärfung der Berührungsstellen und damit günstige Verteilungsbedingung eintritt. Durch Wölbung nach innen oder außen wird dem Rohrboden eine gewisse Elastizität mitgeteilt. Noch günstiger wirkt die Befestigung der Rohrenden in einem einzigen Rohrboden, sei es daß man nach HECKMANN die Rohre als U-Rohre ausführt, deren Schleife sich frei ausdehnt — es muß dann durch eine Scheidewand in der Verteilungskammer der Eintritt vom Austritt getrennt werden —, oder daß man die Bündelrohre aus je 2 zentrischen Rohren ausführt, von denen das weitere an dem einen Ende geschlossen ist und das engere umgibt und wobei die weiten und die engen Rohre in übereinanderstehenden gesonderten Rohrböden befestigt sind. Natürlich kann der Gegenstrom hierbei nur für die weiteren Rohre in Geltung kommen.

Die Bündelkühler eignen sich hauptsächlich für reine Medien, andernfalls müssen Reinigungsvorrichtungen für die Innenwände der Rohre oder für ihre Außenseiten vorgesehen werden, wozu Bürsten, Kratzer, Spülvorrichtungen, auch mit Salzsäure u. s. w., Klopfvorrichtungen u. dgl. dienen können. Auch behilft man sich mit zeitweiliger Verstärkung des Durchflusses durch einen Teil der Bündelrohre, indem man den andern Teil abdeckt und somit nicht zu fest sitzende Schlammablagerungen fortführt. Die Bündelrohre werden senkrecht, schräg, waagrecht, auch in nicht parallelen Richtungen angeordnet; sie erstrecken sich parallel oder quer zur Achse der zylindrischen oder kugeligen Behälter, die als Kühler dienen. Bei der Querlagerung werden sie gewöhnlich von Sammelräumen umgeben zur besseren Verteilung der Medien, aber auch zur leichteren Zugänglichkeit im Falle der Kontrolle oder Reinigung.

Die Spiral- oder Schlangenkühler zeichnen sich durch geringen Platzbedarf und vor allen Dingen durch einfache Bauart aus. Sie bestehen aus einem in mehrfachen Windungen verlaufenden Rohr, dessen Windungen eine Ebene, einen Zylinder, Kegel, Kugel oder die Begrenzungsfläche eines beliebigen Körpers bilden. Bei den ebenen Schlangen nimmt also der Rohrabstand vom Zentrum ständig gleichmäßig zu; bei den zylindrischen bleibt er konstant; doch nimmt er von der Grundfläche ab ständig gleichmäßig zu; bei der kegelförmigen nimmt er sowohl vom Zentrum wie von der Grundfläche ab gleichmäßig zu. Die einzelnen Windungen werden bei den Glasschlangen kleinen Querschnitts nicht besonders gestützt, im Gegenteil schätzt man eine gewisse Elastizität für den Ausgleich der durch die Temperatur bedingten Spannungen. Die Steinzeugschlangen erhalten absichtlich eine gewisse Beweglichkeit auf ihren zylindrischen Unterlagen, während die metallischen Schlangen durch Schellen gegenseitige Bindung aufweisen. Da bei den Steinzeugschlangen namentlich die Ein- und Austrittsstutzen durch die Spannungen leiden, werden sie vorteilhaft mit auswechselbaren Anschlußstücken versehen. Für die Abscheidung flüssiger Kondensate aus Gasen können völlig ebene Schlangen

nicht verwendet werden, wohl aber kegelförmige mit oberer oder unterer Basis sowie zylindrische, mit stetem Fall verlaufende, also mit Niveauunterschied der Ein- und Austrittsstutzen. Sollen dagegen Flüssigkeiten innerhalb der Schlangen abgekühlt werden, so können die beiden Stutzen in einem Niveau liegen, da der gesamte Querschnitt angefüllt zu halten ist. Am besten werden die Stutzen hierfür nach oben gerichtet. Die Rohre der Schlangen haben kreisförmigen, elliptischen, quadratischen, mehreckigen, glatten, gewellten, gerieften Querschitt; sie werden in Parallelwindungen unterteilt oder, falls sie verschiedenen Durchmesser haben, zentrisch ineinander angeordnet oder, namentlich bei ebenen Schlangen, übereinander aufgebaut. Oft werden Metallrohre verschiedenen Querschnitts vor dem Aufwinden zentrisch ineinander gesteckt und ergeben somit Kühlschlangen von äußerer und innerer Kühlwandung. FREDERKING hat Schlangen in Massivwände in beliebiger Gestalt eingegossen und dadurch eine vorzügliche Temperaturübertragung erreicht. Die ebenen Schlangen dienen meist zur Abkühlung von flachen Gefäßen, wie Schalen, Kästen, werden also mit dem Kühlmedium angefüllt, die zylindrischen eignen sich eher für hohe Gefäße, mögen sie selbst von dem Kühlmedium durchflossen werden oder das abzukühlende Medium in sich aufnehmen. Folgende Materialien werden für Kühlschlangen benutzt: Glas, Quarzglas, Steinzeug, Eisen, Blei, Zink, Messing, Kupfer, Aluminium, Nickel, Silber, Gold, Platin u. s. w.

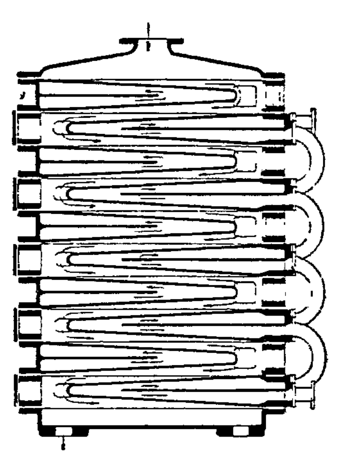


Abb. 323. Wärmeaustauschapparat nach UHLMANN.

Zu den Spiralkühlern kann man die Rieselkühler rechnen, die namentlich in den Bierbrauereien Verwendung finden. Sie bestehen aus horizontal lagernden, hin und her gewundenen Rohren in senkrechten Rahmen (Bd. **II**, 356), die von der Bierflüssigkeit durchflossen werden, während die Außenwandungen von dem über die ganze Breite verteilten Kühlwasser berieselt werden.

Zu den Kühlern gehören die Wärmeaustauschapparate. Sie bilden in sich geschlossene Zylinder, Türme oder Einzelelemente, die durch möglichst ausgedehnte Scheidewände getrennte Wege für das abzukühlende und das kühlende Medium aufweisen, welche im Gegenstrom aneinander vorbeiströmen und dem Kühlmittel eine möglichst hohe Endtemperatur übermitteln, aber auch das heiße Medium möglichst weit abkühlen. Während bei den gewöhnlichen Kühlern die Menge des Kühlmittels das Gewicht des heißen Mediums beträchtlich übersteigt, ist das Verhältnis beim Wärmeaustauschapparat oft nur 1:1, z. B. wenn die Wärme des Destillats auf die zu destillierende Flüssigkeit oder bei Kontaktprozessen die Wärme der abziehenden Gase auf die eintretenden übertragen werden soll. Daher muß die Wärmeübertragungsfläche und die Geschwindigkeit der beiden Medien sehr groß und die Schichtendicke sehr klein genommen werden. Als Scheidewände nimmt man Rohre, ebene, zylindrische und sonstige Rotationsflächen, sorgt aber dafür, das die Medien auf möglichst langen Wegen an den Trennungsflächen vorüberströmen. Die Zerlegung in einzelne Etagen begünstigt den Wärmeaustausch. Setzen sich die Apparate aus einzelnen Elementen zusammen, so müssen sie räumlich getrennte Abführungen der sich abkühlenden und anwärmenden Medien erhalten, entweder auf den gemeinsamen Dichtflächen oder an den leichter zugänglichen Seitenwänden durch Bogenstücke, Sammelkammern od. dgl. verbunden sein. Beim UHLMANNschen Wärmeaustauschapparat (Abb. 323) der *Bamag* besitzen die aufeinander aufgebauten einzelnen Elemente versetzte Zickzackkanäle, gebildet aus an der Spitze sich verengenden Taschen mit nicht bis an den Boden reichenden Scheidewänden, wodurch auf ausgedehntem Wege unter Geschwindigkeitsbeschleunigung

die beiden Medien aneinander vorüberströmen und ihre Temperaturen eintauschen. Ein Apparat von 2 m^2 Übertragungsfläche wiegt leer 1300, mit Wasserfüllung 1500 *kg*, enthält also eine sehr geringe Kühlmittelmenge. Die Wärmeübertragung wird begünstigt, wenn, wie bei *D. R. P.* 322 745, IRINYI, Einsätze mit Wirbelbildung benutzt werden oder wenn nach *D. R. P.* 491 873, *I. G.*, das Austauschgas durch ein Mittelrohr mit unteren Zweigrohren und horizontalen Löchern an die Einzelrohre herangeführt wird, wodurch größere Gleichmäßigkeit erreicht wird z. B. für den Schwefelsäurekontaktprozeß.

In der letzten Zeit geht man dazu über, eine besondere Flüssigkeit oder ein Gas im Kreislauf zwischen den beiden Räumen, in denen das heiße und das kalte Medium sich befinden, strömen zu lassen, wodurch auch manche örtliche Schwierigkeiten behoben werden.

Verwendung. Die Kühlapparate finden in der Technik eine sehr ausgedehnte Verwendung. Außer bei der Destillation (Bd. **III**, 598) werden bei den Heizungen, Hüttenprozessen, bei den Verkokungen (s. Bd. **VI**, 671, unter Kokerei und Leuchtgas) Schmelzungen, Krystallgewinnungen, bei der Sublimation, Kondensation, Kälteerzeugung (Bd. **VI**, 387; Gase, verdichtete und verflüssigte, Bd. **V**, 522; synthetisches Ammoniak, Bd. **I**, 363) u. s. w. Kühlapparate mannigfachster Konstruktion benötigt.

Literatur: W. BERTELSMANN und F. SCHUSTER, Einführung in die technische Behandlung gasförmiger Stoffe, 1930 – HAUSBRAND, Verdampfen, Kondensieren und Kühlen, 1918. – HÜTTE, Des Ingenieurs Taschenbuch. – LUNGE, Schwefelsäurefabrikation, 1616. – F. SINGER, Die Keramik im Dienste von Industrie und Volkswirtschaft, 1923. – B. WAESER, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, 1930. – F. WOLFF, Untersuchungen über die Wasserrückkühlung in künstlich belüfteten Kühlwerken, 1928. – WUNDERLICH, Trockne Kokskuhlung mit indifferenten Gasen, *Gas- und Wasserfach*, 1921, 703. – Preisverzeichnisse der Eisen, Blei und Kupfer bearbeitenden Großfirmen, desgleichen der Steinzeugfabriken.

H. Rabe.